

# Katalytische Performance modifizierter Mo/V/W-Mischoxide im Bereich der oxidativen Teerentfernung aus Synthesegas

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sabine Schmidt  
aus Darmstadt

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

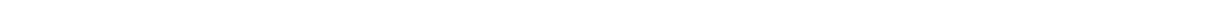
Koreferentin: Prof. Dr. B. Albert

Tag der Einreichung: 27. Mai 2013

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2013

Darmstadt 2014

D17



---

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Ing. Herbert Vogel in der Zeit von Mai 2009 bis Mai 2012 angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### **Patente**

Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenpartialoxidation von (Meth)acrolein zu (Meth)acrylsäure, PF 73620, BASF SE

### **Publikationen in Zeitschriften**

- (1) Modified Mo/V/W-mixed oxides for the catalytic tar removal via oxidation  
S. Schmidt, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel  
*Environmental Catalysis*, in review.
- (2) Catalytic tar removal via oxidation on metal oxide catalysts  
S. Schmidt, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel  
*Applied Catalysis*, in review.
- (3) Catalytic tar removal from bio-syngas - Catalyst development and kinetic studies  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*Catalysis Today* 2011, 175, 442-449.

### **Vorträge**

- (1) Use of transition metal oxides as catalysts for the tar removal from bio-synthesis-gas  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*15<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering*, 25. - 29. September 2011, Berlin.
- (2) Catalytic tar removal from bio-synthesis-gas - catalyst development and kinetic studies  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*6<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis*, 12. – 15. September 2010, Beijing.

---

## Posterbeiträge

- (1) Modified Mo/V/W-Mixed Oxide Catalysts – Preparation, Characterization and Kinetic Studies  
S. Schmidt, A. Drochner, T. Dörr, H. Vogel  
*15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis*, 01. – 07. Juli 2012, München.
- (2) Basische Mo/V/W-Mischoxide für die katalytische Entfernung von Teer aus Synthesegas  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 14. – 16. März 2012, Weimar.
- (3) Modifizierte Mo/V/W-Mischoxide für die katalytische Entfernung von Teer aus Synthesegas  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 16. – 18. März 2011, Weimar.
- (4) Katalytische Teerentfernung aus Biosynthesegas  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung*, 21. – 23. September 2010, Aachen.
- (5) Teerentfernung durch partielle katalytische Oxidation - Ein Beitrag zur Biomassevergasung  
S. Schmidt, A. Drochner, S. Giesa, H. Vogel  
*43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 10. – 12. März 2010, Weimar.



---

## Arbeiten wie Beppo der Straßenfeger

Manchmal hat man eine sehr lange Straße vor sich. Man denkt, die ist so schrecklich lang; das kann man niemals schaffen, denkt man.

Und dann fängt man an sich zu eilen. Und man eilt sich immer mehr. Jedes Mal, wenn man aufblickt, sieht man, dass es gar nicht weniger wird, was noch vor einem liegt. Und man strengt sich noch mehr an, man kriegt es mit der Angst, und zum Schluss ist man ganz außer Puste und kann nicht mehr.

Und die Straße liegt immer noch vor einem. So darf man es nicht machen. Man darf nie an die ganze Straße auf einmal denken, verstehst du?

Man muss nur an den nächsten Schritt denken, an den nächsten Atemzug, an den nächsten Besenstrich. Und immer wieder nur an den nächsten.

Dann macht es Freude; das ist wichtig, dann macht man seine Sache gut. Und so soll es sein.

*Aus dem Buch "Momo" von Michael Ende*

---

*Für meine Eltern in tiefer Dankbarkeit*

---

# Danke

---

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit während meiner Promotion. Sein mir entgegengebrachtes Vertrauen, die stete Bereitschaft für fachliche Diskussionen ließen mir große Freiheiten hinsichtlich der Gestaltung meiner Arbeit - Danke.

Ebenfalls danke ich Dr.-Ing. Alfons Drochner für seine hervorragende, kompetente und freundliche Unterstützung, für seine ansteckende Begeisterung und seine hilfreichen Ratschläge und Hinweise.

Bei Frau Prof. Barbara Albert möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Herzlichen Dank an Frau Thomalla für unzählige Stunden nicht-fachlicher Diskussion.

Ebenfalls danke ich den Mitarbeitern der Werkstätten, die mir bei apparativen Problemen und sonstigen Notfällen immer zur Seite standen.

Ich danke Herrn Dr. Dominic Stürmer (XRD), Frau Dr. Katrin Hofmann (XRD), Frau Ulrike Kunz (REM), Herrn Dr. Jörg Engstler (H-REM), Frau Dr. Brockmann, Renate Benz (ICP-OES) für die Hilfe und die fachliche Diskussion im Zusammenhang mit der Festkörper-Charakterisierung.

Ebenfalls danke ich Frau Tatjana Solms für die Unterstützung bei den "Formalitäten".

Durch die Anfertigung seiner Masterarbeit trug Herr Msc. Timo Dörr entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Für das anregende, unterstützende, kreative Umfeld möchte ich ihm herzlich danken.

Mein besonderer Dank richtet sich an meine engen Freunde und Kollgen - nicht nur für die Durchsicht dieser Arbeit. Insbesondere danke ich Frau Dipl.-Ing. Stephanie Ganss.

Danke an Herrn Dr. Niels Eichhorn für den notwendigen Ausgleich, die schöne Zeit und das Coaching in allen Lebenslagen.

Abschließend danke ich meinen Eltern Ute und Horst Schmidt sowie meiner Schwester Katharina Schmidt, die mich während meines Studiums, der Promotion und meinen Übergang in die Berufswelt auf unendlich großzügige Weise unterstützen. Meine Dankbarkeit ist nicht in Worte zu fassen. Ihnen widme ich diese Arbeit.

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1-1</b>
<b>2</b>	<b>Motivation und Aufgabenstellung .....</b>	<b>2-4</b>
<b>3</b>	<b>Stand der Wissenschaft und Technik .....</b>	<b>3-7</b>
3.1	Biomasse als nachwachsender Energieträger .....	3-7
3.1.1	Umwandlung von Biomasse in End- bzw. Nutzenergie .....	3-9
3.1.2	Biomassevergasung .....	3-11
3.2	Teer .....	3-20
3.2.1	Definition und Entstehung von Teer bei der Biomassevergasung .....	3-20
3.2.2	Teerminderung .....	3-22
3.2.3	Katalytische Teerentfernung.....	3-23
3.3	Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden in der heterogenen Oxidationskatalyse .....	3-27
3.3.1	Mo/V/W-Mischoxide.....	3-28
3.4	Untersuchungsmethoden .....	3-39
3.4.1	Transiente Kinetik .....	3-39
3.4.2	Modellsysteme für Realteer .....	3-42
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>4-44</b>
4.1	Apparaturen zur Katalysatorpräparation.....	4-44
4.1.1	Sprühtrocknung .....	4-44
4.1.2	Kalzinierofen.....	4-45
4.1.3	Hydrothermalreaktor .....	4-46
4.2	Anlagen zur Katalysatorcharakterisierung.....	4-47
4.2.1	BET-Messung .....	4-47
4.2.2	ICP-OES .....	4-47
4.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	4-47
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopie .....	4-48
4.3	TG/DTA-Versuchsstand .....	4-49
4.3.1	Die Gasversorgung und das Sättigersystem.....	4-50
4.3.2	Thermowaage .....	4-50

4.3.3	Versuchsdurchführung am TG/DTA-Versuchsstand .....	4-51
4.4	Strömungsrohrapparatur .....	4-54
4.4.1	Gasversorgung .....	4-54
4.4.2	Sättigersystem.....	4-55
4.4.3	Strömungsrohrreaktor .....	4-56
4.4.4	Analytik .....	4-57
4.4.5	Automatisierung.....	4-59
4.4.6	Versuchsdurchführung im Strömungsrohrreaktor .....	4-60
<b>5</b>	<b>Katalysatorpräparation und Charakterisierung .....</b>	<b>5-62</b>
5.1	Präparation von Mo/V/W-Mischoxiden .....	5-63
5.1.1	Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide.....	5-63
5.1.2	Basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide .....	5-65
5.1.3	Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide .....	5-66
5.1.4	Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide .....	5-68
5.2	Charakterisierung von Mo/V/W-Mischoxiden.....	5-70
5.2.1	Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide.....	5-70
5.2.2	Basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide.....	5-75
5.2.3	Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide .....	5-80
5.2.4	Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide .....	5-84
<b>6</b>	<b>Grundlagen der Auswertung.....</b>	<b>6-90</b>
6.1	Bestimmung des Volumenkorrekturfaktors .....	6-90
6.2	Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	6-92
6.3	Kohlenstoff-, Sauerstoff-, und Wasserstoff-Bilanz.....	6-94
<b>7</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>7-96</b>
7.1	Anknüpfungspunkte und Strategie.....	7-96
7.2	Modellsubstanzen für die katalytische, oxidative Teerentfernung .....	7-99
7.3	Potential und Eignung modifizierter Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren.....	7-102
7.3.1	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> - sprühgetrocknet .....	7-103
7.3.2	Basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide .....	7-106

7.3.3	Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide .....	7-110
7.3.4	Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide .....	7-117
7.3.5	Bestimmung der Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation der Synthesegaskomponenten .....	7-121
7.3.6	Zusammenfassung.....	7-125
7.4	Katalytische Performance sprühgetrockneter Mischoxide.....	7-128
7.4.1	Katalytische Performance sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide.....	7-128
7.4.2	Katalytische Aktivität der reinen Metalloxide - $\text{MoO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3$ - .....	7-136
7.4.3	Zusammenfassung.....	7-140
7.5	Katalytische Performance basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide.....	7-142
7.5.1	Katalytische Performance basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide (mech. Mischung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$ ) .....	7-143
7.5.2	Katalytische Performance basisch modifizierter Mischoxide am Beispiel der Zumischung von Magnesiumoxid (mech. Mischung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$ ) .....	7-151
7.5.3	Mechanismus der Benzoloxidation an basisch modifizierten Mischoxiden .....	7-154
7.5.4	Zusammenfassung.....	7-164
7.6	Katalytische Performance geträgerte Mo/V/W-Mischoxide .....	7-167
7.6.1	Katalytische Performance geträgerter Mischoxidkatalysatoren.....	7-169
7.6.2	Katalytische Performance geträgerter Titandioxid - Katalysatoren .....	7-173
7.6.3	Katalytische Eigenschaften geträgerter Monometalloxide ( $\text{MoO}_x$ , $\text{VO}_x$ , $\text{WO}_x$ geträgert auf $\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$ ) .....	7-178
7.6.4	Einfluss des Trägers bzw. der Metall-Trägerwirkung auf die Teeroxidation ...	7-179
7.6.5	Zusammenfassung.....	7-181
7.7	Katalytische Performance hydrothermal präparierter Mo/V/W-Mischoxide.....	7-184
7.7.1	Katalytische Aktivität hydrothermal synthetisierter Mo/V/W-Mischoxide .....	7-184
7.7.2	Zusammenfassung.....	7-190
7.8	Bestimmung der Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Benzol .....	7-192
8	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>8-196</b>
9	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>9-207</b>
10	<b>Anhang .....</b>	<b>10-222</b>

10.1	Allgemein .....	10-222
10.1.1	Chemikalien.....	10-222
10.1.2	Geräte.....	10-224
10.2	Apparatives .....	10-225
10.2.1	Anlagenfließbilder.....	10-225
10.3	Katalysatorpräparation und Einwaagen .....	10-226
10.3.1	Einwaagen der reinen Metalloxide - $V_2O_5$ , $MoO_3$ , $WO_3$ - .....	10-226
10.3.2	Präparation und Einwaagen sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide.....	10-227
10.3.3	Präparation und Einwaagen basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide .....	10-227
10.3.4	Präparation und Einwaagen geträgerter Mo/V/W-Mischoxide.....	10-229
10.3.5	Präparation und Einwaagen hydrothermaler Mischoxide.....	10-229
10.4	Charakterisierung verwendeter Trägermaterialien .....	10-230
10.4.1	Trägermaterialien - Allgemein - .....	10-230
10.4.2	$TiO_2$ .....	10-231
10.4.3	$Al_2O_3$ .....	10-232
10.4.4	$CeO_2$ .....	10-232
10.4.5	$MgO$ .....	10-233
10.4.6	$SiO_2$ .....	10-234
10.4.7	$ZrO_2$ .....	10-234
10.5	Berechnungsgrundlagen .....	10-235
10.5.1	Auslegung von Sättigern .....	10-235
10.5.2	Grundlagen zur Berechnung.....	10-237
10.6	Versuchsdurchführung.....	10-238
10.6.1	Transiente Messungen an der TG/DTA-Apparatur .....	10-238
10.7	Charakterisierung .....	10-240
10.7.1	Basisch modifizierte Mischoxide.....	10-240
10.7.2	Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide .....	10-241
10.8	Versuchsergebnisse.....	10-241
10.8.1	Ergebnisse der TP-Reduktionen mit $CO/H_2$ bzw. $C_6H_6$ .....	10-241

---

# Abkürzungsverzeichnis

---

## Allgemeine Abkürzungen

AD/DA	Analog-Digital/Digital-Analog
BET-Messung	Brunnauer-Emmet-Teller-Messung
BSE	Back-Scattered-Electrons
BtL	Biomass-to-Liquid
CPD	Concentration Programmed Desorption
CPO	Concentration Programmed Oxidation
CPR	Concentration Programmed Reduction
CPReac	Concentration Programmed Reaction
CPSR	Concentration Programmed Surface Reaction
DME	Dimethylether
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FT	Fischer Tropsch
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
KW	Kohlenwasserstoffe
MCD	Multiple Concentration Detection
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MID	Multiple Ion Detection
Mox	Mischoxid der Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$
MS	Massenspektrometer
MSA	Maleinsäureanhydrid
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PEV	Primärenergieverbrauch
PFR	Plug-Flow-Reaktor
PSA	Phthalsäureanhydrid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RM	Reduktionsmittel



---

RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SKE	Steinkohleeinheit
Sh	Sherwood-Zahl
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
STA	Simultane Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPR	Temperature Programmed Reduction
TPReac	Temperature Programmed Reaction
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
XRD	X-Ray Diffraction

### Formelzeichen

A	Ausbeute	%
A, B, C	Antoine-Parameter	
A	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
C	Konzentration	$\text{mol L}^{-1}$
$d_p$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_R$	Reaktordurchmesser	Cm
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$\text{kJ mol}^{-1}$
F	Funktion	
f	Volumenkorrekturfaktor	
K	Geschwindigkeitskonstante	$\text{mol}^{1-m} \text{m}^{3(m-1)} \text{s}^{-1}$
$k_{eff}$	Effektiver Stofftransportkoeffizient	$\text{m s}^{-1}$
$k_g$	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient	$\text{m s}^{-1}$
$k_0$	Präexponentieller Faktor	$\text{mol}^{1-m} \text{m}^{3(m-1)} \text{s}^{-1}$
L	Katalysatorschüttlänge	cm
m	Reaktionsordnung	
M	Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
n	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol s}^{-1}$

$n_0/n_{0,ausgebaut}$	Verhältnis von vorhandener zu ausgebauter Sauerstoffmenge ( $\cong$ Reduktionsgrad)	
$p_{sat}$	Dampfdruck	Pa
$P$	Druck	Pa
$R$	Ionenradius	Å
$R$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R^2$	Determinationskoeffizient	
$S$	Selektivität	%
$Sc$	Schmidtzahl	
$Sh$	Sherwoodzahl	
$t$	Zeit	s, min o. h
$T$	Temperatur	°C/ K
$U$	Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$U$	Umsatz	%
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
wt-%	Gewichtsprozent	
$X$	Ortskoordinate	
$Y$	Ortskoordinate	
$Y_i$	Beladung	
$Z$	Ladung	
$\alpha$	Reduktionsgrad	
$\delta$	Differentialoperator	
$\Delta$	Differenz	
$\varepsilon$	Porosität	
$\eta$	Dynamische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu$	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	
$\lambda$	Oxidationsmittel-Verhältnis	
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\pi$	Kreiszahl	
$\tau$	Verweilzeit	s
$\Phi$	Volumenanteil	

---

## Indizes

<i>O</i>	Standardbedingungen
<i>Ox</i>	Oxidiert
<i>Aus</i>	den Reaktor verlassend
<i>Eff</i>	Effektiv
<i>Ein</i>	in den Reaktor eintretend
<i>Ges.</i>	Gesamt
<i>I</i>	Abkürzung für definierten Reaktant
<i>J</i>	Anzahl der betrachteten Reaktionen
<i>krit</i>	Kritisch
<i>red</i>	Reduziert
<i>S</i>	Oberfläche

---

# 1 Einleitung

---

*"While a great deal of time and money has been spent on biomass gasification in the last two decades, there are very few truly commercial gasifiers, operating without government support or subsidies, day in, day out, generating useful gas from biomass. The typical project starts with new ideas, announcements at meetings, construction of the new gasifier. Then it is found that the gas contains 0.1-10% tars. The rest of the time and money is spent trying to solve this problem. Most of the gasifier projects then quietly disappear. .... Thus tars can be considered the Achilles heel of biomass gasification."*

Thomas Reed [Day2002]

Gegenwärtige Zukunftsszenarien prognostizieren insbesondere in den Entwicklungs- und Schwellenländern eine kontinuierliche Zunahme der Weltbevölkerung sowie eine voranschreitende Industrialisierung. Dies hat zur Folge, dass sich voraussichtlich bis 2050 der Energieverbrauch nahezu verdoppeln wird. Um den Energiebedarf der Menschheit auch in Zukunft nachhaltig zu sichern, besteht daher die Notwendigkeit neue Lösungen im Bereich der Energieversorgung zu finden, zu entwickeln und bereitzustellen. [BP2011], [Shell2011]

Erschwerend kommt jedoch hinzu, dass in Zusammenhang mit dem gesellschafts- und energiepolitisch geprägten Wandel im Energiesektor zukünftige Energietechnologien häufig im Spannungsfeld technischer, ökonomischer und ökologischer Anforderungen stehen. Vor allem im Zusammenhang mit der aktuellen CO<sub>2</sub>-Problematik und der Diskussionen rund um den geforderten Atomausstieg sind Umwelt- und Klimaschutz relevante Entscheidungskriterien für die zukünftige, technologische Ausrichtung im Energiesektor. Darüber hinaus müssen weitere Faktoren, wie zum Beispiel die nachhaltige Versorgungssicherheit und die Preisstabilität gewährleistet, sein. Daher rücken zum einen speicherbare und flexibel abrufbare Energien und zum anderen der Einsatz heimischer Rohstoffe in den Mittelpunkt aktueller Energiediskussionen.

Eine nachhaltige und zugleich zukunftsweisende Technologie, die diese Kriterien erfüllt, ist die stoffliche Nutzung von Biomasse.

Biomasse ist nach Erdöl und Kohle der drittgrößte Energieträger der Welt und bietet hinsichtlich der energetischen Nutzung ein großes Potential. Als Energieträger kann Biomasse

entweder direkt genutzt oder auch in flüssige und gasförmige Energieformen umgewandelt werden. Folglich kann Biomasse im Gegensatz zu anderen erneuerbaren Energien (bspw. Sonnen- und Windenergie) alle Energieformen (Wärme, Strom, Kraftstoffe) ersetzen. Ferner kann die Energie durch die gute Lagerfähigkeit von Biomasse zeitlich und räumlich flexibel bereitgestellt werden.

Darüber hinaus ist Biomasse die einzige nachhaltige Quelle für Kohlenstoff und damit eine erneuerbare Ressource für Grundchemikalien und Kraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis.

Die Technologien zur Biomasseumwandlung sind vielfältig. Vor allem thermochemische Verfahren, wie die Vergasung, werden als vielversprechende Möglichkeiten eingestuft, um das bislang wenig genutzte Biomassepotential zu erschließen.

Der Begriff der Vergasung beschreibt die Umwandlung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffs durch partielle Oxidation zu einem energetisch nutzbaren Gas, das neben CO, H<sub>2</sub> hauptsächlich aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, weiteren Kohlenwasserstoffen und sonstigen, meist unerwünschten Nebenprodukten besteht. Das so erzeugte Bio-Syngas kann auf vielfältige Weise genutzt werden, wie aus Abbildung 1-1 hervorgeht.

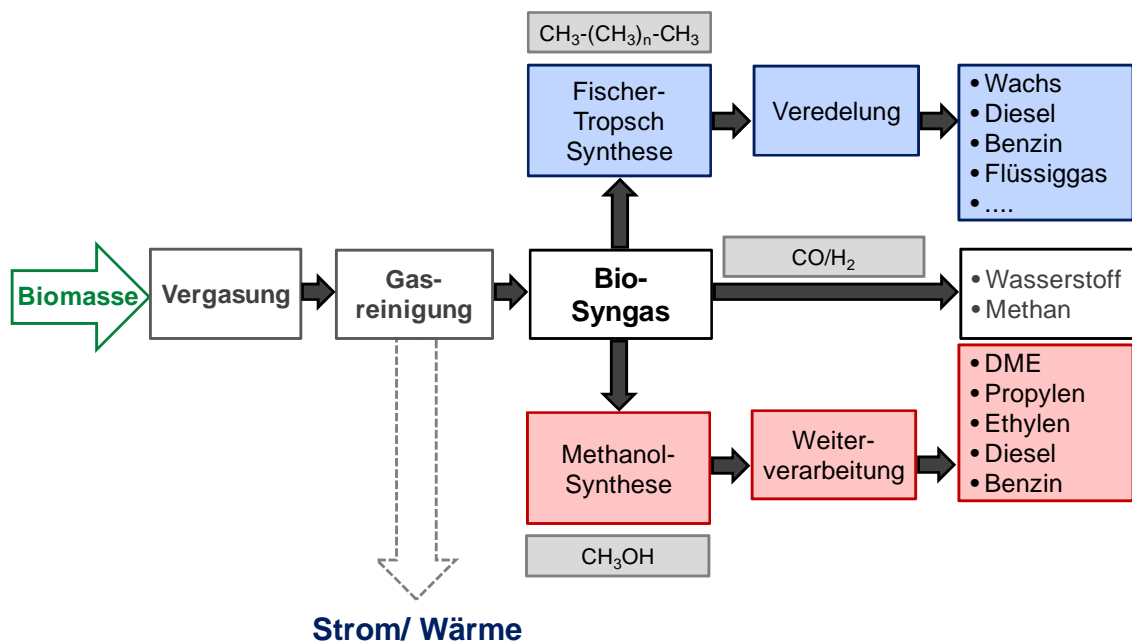


Abbildung 1-1: Nutzungspotential des bei der Vergasung generierten Wertgases. [Bri2005]

Generell kann das gereinigte Gas mittels Verbrennung direkt in Gasmotoren, Gasturbinen oder zukünftig in Brennstoffzellen zur Kraft-Wärme-Kopplung oder für reine Stromerzeugung genutzt werden. Alternativ wird Synthesegas zur Bereitstellung von Kraftstoffen und Grundchemikalien durch chemische Synthesen eingesetzt. Vor allem die Synthese von Kohlen-

wasserstoff *via* Fischer-Tropsch-Synthese an Fe/Co-Katalysatoren, die Methanierung an Ni/Mg-Verbindungen und die Herstellung von Methanol an Zn/Cr- bzw. Cu/Zn-Katalysatoren zählen zum heutigen Zeitpunkt zu den bedeutendsten industriellen Prozessen auf Basis von Synthesegas.

Nachteilig ist jedoch, dass das bei der Vergasung erzeugte Produktgas in Abhängigkeit der Prozessbedingungen (Vergasungsparameter, Reaktor, Druck, Temperatur) und des biogenen Ausgangsmaterials eine Reihe von Nebenprodukten wie Teer, Partikel, N-, S-, Halogen- Verbindungen und Alkalien enthält. Diese müssen vor der Weiterverarbeitung abgetrennt werden, da sie zu Problemen im nachfolgenden Gasnutzungsprozess führen und so die stoffliche Biomassenutzung signifikant minimieren. Daher werden in Abhängigkeit der späteren Verwendung unterschiedliche Reinheitsanforderungen an das durch Vergasung erzeugte Bio-Synthesegas gestellt, vgl. Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Verwendungsspezifische Reinheitsanforderungen an das durch Biomassevergasung erzeugte Reingas. [Ban2003], [Dry2002], [Spa2003], [Tij2002]

Gasparameter	Verbrennungsmotor	Gasturbinen	Synthesereaktoren	Brennstoffzelle (SOFC)
Partikelgehalt	$< 50 \text{ mg m}^{-3}$	$< 50 \text{ mg m}^{-3}$	$< 0,1 \text{ mg m}^{-3}$	k. A.
Teergehalt	$< 100 \text{ mg m}^{-3}$	k. A.	$< 0,1 \text{ mg m}^{-3}$	$< 100 \text{ mg m}^{-3}$
Alkaliengehalt	$< 50 \text{ mg m}^{-3}$	$< 0,25 \text{ mg m}^{-3}$	$< 10 \text{ ppb}$	k. A.
NH <sub>3</sub> -Gehalt	$< 55 \text{ mg m}^{-3}$	$< 55 \text{ mg m}^{-3}$	k. A.	$< 0,1 \text{ mg m}^{-3}$
S-Gehalt	$< 1150 \text{ mg m}^{-3}$	k. A.	$< 0,1 \text{ ppm}$	$< 200 \text{ ppm}$
Cl-Gehalt	$< 500 \text{ mg m}^{-3}$	k. A.	$< 0,1^3$	$< 1 \text{ ppm}$

Ein großes Hindernis für die uneingeschränkte Verwendung des Synthesegases und ein Hauptgrund für den bislang mäßigen kommerziellen Erfolg dieser Technologie ist die Entstehung von Teer, vgl. Tabelle 1-1 [Ban2003]. Teer blockiert Leitungen, kondensiert an rotierenden Anlagenteilen und kalten Stellen aus oder führt zur Katalysatordesaktivierung in down-stream Prozessen. Zudem stellt er einen hohen Anteil an ungenutzter Energie dar und führt infolgedessen zu einem unwirtschaftlichen bzw. ineffizienten Gesamtprozess. Daher ist es nötig Teer im Zuge der Gasreinigung zu entfernen, wobei grundsätzlich zwischen drei Möglichkeiten unterschieden wird:

- *physikalische Teerentfernung*, d.h. Wäscher, Filter etc., bei denen Teer in kondensierter Form abgeschieden wird,

- 
- *thermische Teerentfernung* bei Temperaturen  $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die zu einer thermischen Zersetzung des Teers führt,
  - *katalytische Teerentfernung* bei Temperaturen  $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei Teer in gasförmige Komponenten umgewandelt wird.

Vor allem die katalytische Teerentfernung ist eine besonders vielversprechende und zugleich innovative Strategie, da im Gegensatz zu physikalischen Prozessen zusätzliche Entsorgungsschritte entfallen. Der im Teer gebundene Kohlenstoff wird vollständig zu CO umgesetzt, sodass die Effizienz des Gesamtprozesses als besonders positiv bewertet werden kann. Eine Kommerzialisierung dieses Prozesses blieb bis dato, aufgrund von apparativen und prozessimmanenten Problemen, wie bspw. einer schnellen Katalysatordesaktivierung und niedrigen Umsätzen, aus.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, die eine selektive Teerentfernung durch katalytische Oxidation in reduzierender Synthesegasatmosphäre bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ermöglichen soll. Vor allem die Totaloxidation der Teerkomponenten steht im Mittelpunkt dieser Arbeit.

## 2 Motivation und Aufgabenstellung

---

Aus technischer Sicht könnten bereits heute viele Biomassevergasungsprozesse flächendeckend eingesetzt werden. Jedoch werden aufgrund apparativer und operativer Probleme während des anschließenden down-stream Prozesses hohe Mindestanforderungen an die Brennstoffqualität gestellt, die mit dem heutigen Stand der Technik nur mit hohem technischen Aufwand zu erreichen sind. Vor allem die Teerentfernung ist ein bisher ungelöstes Problem, da infolge aufwendiger Gasreinigungs- und Entsorgungskonzepte zu hohe Kosten entstehen. Dies führt in Summe zu einem unwirtschaftlichen Gesamtprozess und verhindert so die industrielle Umsetzung.

In der vorliegenden Arbeit wird daher eine Verfahrensstrategie zur effizienten Teerentfernung aus Bio-Synthesegas durch katalytische Oxidation im Temperaturbereich von  $400 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  entwickelt. Diese Temperaturspanne resultiert zum einen aus der Gastemperatur am Vergasungsauslass und der Temperatur bei der typischerweise darauf folgende Syntheseschritte, bspw. Fischer-Tropsch- oder Methanol-Synthese, in nachgeschalteten Prozessen stattfinden.

Die Oxidation des Teers mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> stellt dabei eine besondere Herausforderung dar, da diese nicht oxidiert werden dürfen. Einige Katalysatoren, wie Mo/V/W-Mischoxide der Zusammensetzung Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>, die bereits großtechnisch bei der Synthese von Acrylsäure durch selektive Oxidation von Acrolein eingesetzt werden, sind gegenüber CO/H<sub>2</sub> inert, besitzen jedoch die Eigenschaft Teerkomponenten zu oxidieren.

Anhand der Modellschubstanz Naphthalin konnte in eigenen Vorarbeiten gezeigt werden, dass Mo/V/W-Mischoxide im vorgegebenen Temperaturbereich die an Teerentfernungskatalysatoren gestellten Anforderungen erfüllen. Sie oxidieren die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> nicht, weisen jedoch hohe Aktivitäten gegenüber teerähnlichen Substanzen auf [Her2007], [Sch2011]. Im Bereich der Teerminderung gelang es zudem die Teerkomponente Naphthalin oxidativ umzusetzen. Der Teerabbau erfolgte jedoch unvollständig und intermediären Oxygenate wie Maleinsäureanhydrid (MSA) und Phthalsäureanhydrid (PSA) bildeten die Hauptprodukte der katalytischen Umsetzung, vgl. Abbildung 2-1.

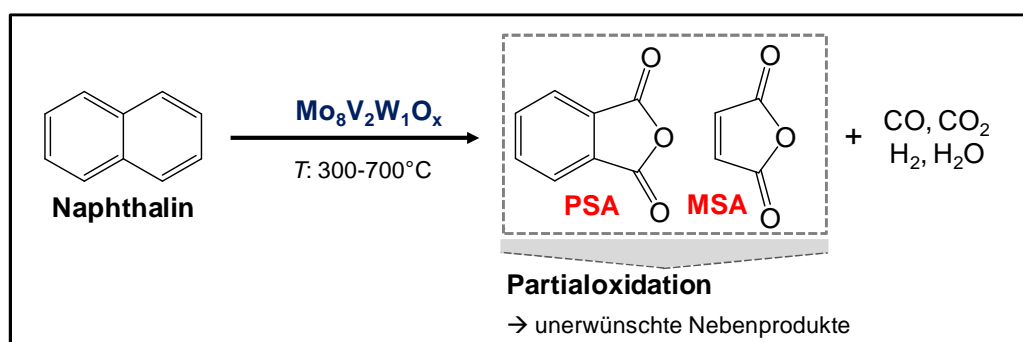


Abbildung 2-1: Ausgangssituation dieser Arbeit. An Mo/V/W-Mischoxiden wird Naphthalin unvollständig oxidiert. Intermediäre Oxygenate (PSA, MSA) bilden die Hauptprodukte der katalytischen Umsetzung.

Ausgehend von dieser Situation wird daher die Entwicklung einer neuen Verfahrensstrategie angestrebt, welche zu einer vollständigen Oxidation von Teer in reduzierender Gasatmosphäre führen soll. Verfolgte Ziele der vorliegenden Arbeit sind daher:

- Die *Präparation* modifizierter Mischoxide, die hinsichtlich der Teerminderung eine verbesserte katalytische Performance, d.h. hohe Aktivität und ausschließlich Totaloxidation, aufweisen. Dazu zählt neben der Zumischung von Basen, das Aufbringen von Mischoxiden auf poröse Trägermaterialien und die Präparation von Mo/V/W-Mischoxiden durch Hydrothermalsynthese,
- die detaillierte *ex situ* und *in situ* Charakterisierung der modifizierten Katalysatoren,
- die *Auswahl* einer repräsentativen Teermodellschubstanz,



- die Überprüfung der generellen Eignung modifizierter Mischoxide für die Teerentfernung durch thermische Analysen in einer TG/DTA-Apparatur sowie durch instationäre Experimente in einem Strömungsrohrreaktor,
- die Bestimmung und Optimierung der *katalytischen Performance* in transienten und stationären Messungen in einem Strömungsrohrreaktor

mit dem Ziel ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das die Eigenschaften mit sich bringt im geforderten Temperaturbereich Teer vollständig in Synthesegasatmosphäre zu entfernen. Abbildung 2-2 zeigt die eben beschriebene Aufgabenstellung in schematischer Form.

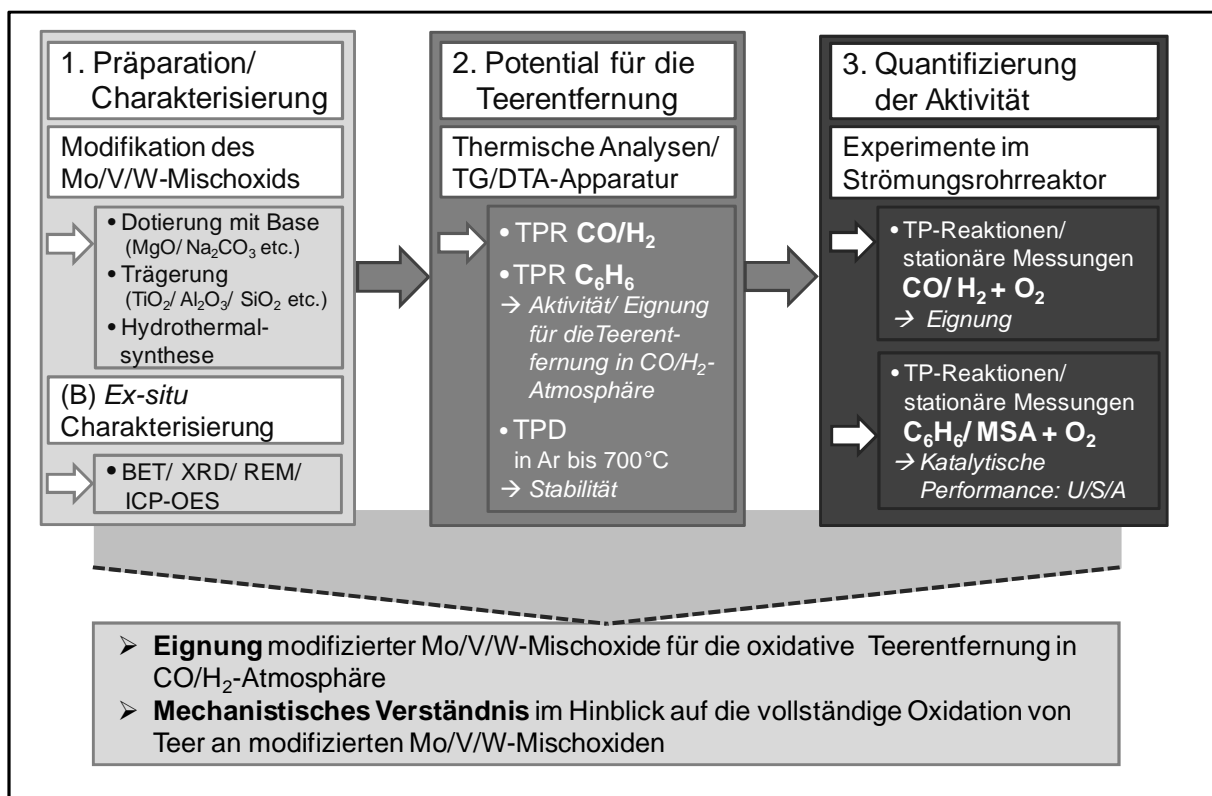


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Ermittlung des Potentials modifizierter Mo/V/W-Mischoxide für die katalytische, oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre.

Diese Versuche sollen zudem dazu beitragen speziell das mechanistische Verständnis der Teeroxidation an Mischoxiddkatalysatoren zu verbessern, mit der Intension dieses Katalysatorsystem in Zukunft gezielt an sich ändernde Anforderungen und Reaktionsbedingungen anzupassen. Die Beeinflussung der Total- bzw. Selektivoxidation Mo/V/W-basierter Katalysatoren durch zielgerichtete Modifikationen ist daher ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

## 3 Stand der Wissenschaft und Technik

### 3.1 Biomasse als nachwachsender Energieträger

Im Jahr 2010 betrug der Weltenergiebedarf 505 Exajoule bzw. 140.168 Mrd. kWh. Das entspricht rund 17.000 Mrd. Steinkohleeinheiten (SKE) pro Jahr [BP2011] bzw. ca. 20 MWh pro Mensch. Lediglich 15 % davon werden derzeit durch die stoffliche Nutzung von Biomasse gedeckt. [Ren2011]

Gleichzeitig wird aufgrund des exponentiellen Bevölkerungswachstums und insbesondere durch die voranschreitende Globalisierung in den Entwicklungsländern der Energiebedarf auch in den nächsten Jahren überexponentiell steigen, wie die Graphik in Abbildung 3-1 veranschaulicht. Um den weltweiten Energiebedarf auch in Zukunft sicherzustellen besteht daher die dringende Notwendigkeit neue Konzepte im Bereich der nachhaltigen Energieversorgung zu entwickeln.

Vor dem Hintergrund der aktuellen politisch-wirtschaftlichen Diskussionen im Zusammenhang mit CO<sub>2</sub>-Emissionen, Nutzung von Atomenergie sowie den zunehmenden Unsicherheiten bzgl. Preis und Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen ist die stoffliche Nutzung von Biomasse eine vielversprechende Möglichkeit die Energieversorgung auch in Zukunft sicherzustellen.

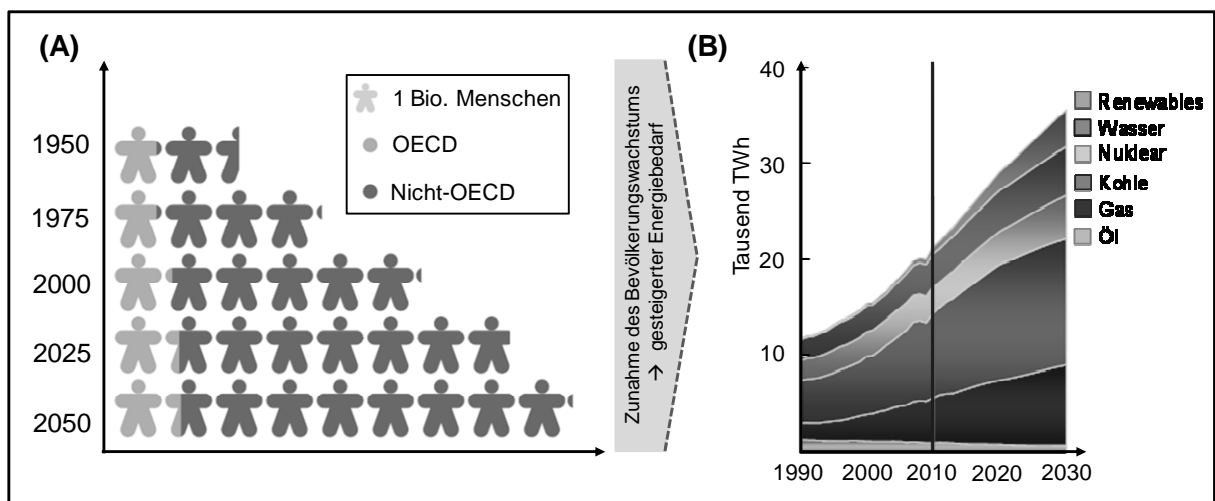


Abbildung 3-1: Weltweite Entwicklung des Bevölkerungswachstums (A) sowie die daraus resultierende Entwicklung des Energiebedarfs (B).

Unter dem Begriff *Biomasse* werden sämtliche Stoffe organischer Herkunft zusammengefasst. Biomasse beinhaltet damit die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse (Pflanzen etc.), die daraus resultierenden, organischen Rückstände, abgestorbenes Material, wie bspw. Stroh, und im weiteren Sinne alle Stoffe, die durch technische Umwandlung oder Verwertung entstanden sind, bspw. Papier, Hausmüll und Pflanzenöle.

Im Vergleich zu alternativen Rohstoffen ist Biomasse der einzige nachwachsende Kohlenstoffträger und nimmt damit unter den erneuerbaren Energien eine Sonderrolle ein. Während Wind-, Wasser- und Solarenergie hauptsächlich der Erzeugung von Wärme und elektrischem Strom dienen, kann Biomasse zusätzlich als Rohstoff für die Herstellung kohlenstoffhaltiger Produkte eingesetzt werden.

Die Möglichkeit Biomasse zu nutzen wird durch verschiedene Restriktionen minimiert, sodass nicht die Gesamtheit der potentiell zur Verfügung stehenden, nachwachsenden Rohstoffe genutzt werden kann. Daher wird zwischen dem theoretischen, dem technischen und dem wirtschaftlichen Potential unterschieden.

Das *theoretische* Potential beschreibt das in einer Region, innerhalb eines bestimmten Zeitraums insgesamt nutzbare Energieangebot und markiert somit die Obergrenze des realisierbaren Beitrags zur Energiebereitstellung. Aufgrund von technischen, ökologischen, strukturellen und politisch/administrativen Rahmenbedingungen kann jedoch nur ein Bruchteil des theoretischen Potentials genutzt werden.

Das *technische* Potential indes bezeichnet den Teil des theoretischen Potentials, das unter Berücksichtigung gegebener, technischer Einschränkungen verwendet werden kann. Zusätzlich berücksichtigt es die strukturellen und ökologischen Randbedingungen sowie gesetzliche Richtlinien. Es beschreibt somit den aus technischer Sicht möglichen Beitrag regenerativer Energien zur Gesamtenergieversorgung. In Tabelle 3-1 sind die weltweit vorhandenen, technischen Energieträgerpotentiale (in Regionen unterteilt), ihre gegenwärtige Nutzung sowie der Primärenergieverbrauch (PEV) gegenübergestellt.

Tabelle 3-1: Technisches Biomassepotential, Biomassenutzung, fossiler Primärenergieverbrauch (PEV) sowie die entsprechenden Anteil weltweit, aufgeteilt in Regionen. [Bai2007]

	Nord-amerika	Latein-amerika	Asien	Afrika	Europa	Mittlerer Osten	$\Sigma$
<b>Potential/</b> EJ a <sup>-1</sup>	19,9	23,5	21,4	21,2	18,9	0,7	103,8
<b>Nutzung/</b> EJ a <sup>-1</sup>	4,0	3,3	29,7	10,6	3,3	0,1	51
<b>PEV/</b> EJ a <sup>-1</sup>	118,8	23,3	159,2	14,4	125,1	24	464,8
<b>Anteile / %</b>							
Nutzung/Potential	20	15	139	50	17	14	49
Nutzung/PEV	3	14	19	74	3	0	11
Potential/PEV	17	93	12	149	14	3	22

Beim Vergleich der aktuell vorhandenen, technischen Potentiale mit der gegenwärtigen Nutzung wird deutlich, dass mit Ausnahme des asiatischen Raums in allen betrachteten

Regionen das verfügbare Potential weitestgehend ungenutzt bleibt. Insgesamt werden lediglich 49 % des technisch verfügbaren Potentials genutzt. In Europa und speziell in Deutschland werden aktuell 8 % des Energieverbrauchs durch Bioenergie gedeckt. [Kal2008] Bezogen auf den weltweiten Energiebedarf lässt sich daraus zusätzlich ableiten, dass aus heutiger Sicht rund 22 % der Primärenergieversorgung (PEV) durch die Nutzung von Biomasse gedeckt werden könnten. Obwohl die Versorgungskapazitäten regional sehr uneinheitlich sind, kann die stoffliche Nutzung von Biomasse nichtsdestotrotz einen wichtigen Beitrag für die zukünftige Energieversorgung liefern.

### 3.1.1 Umwandlung von Biomasse in End- bzw. Nutzenergie

Biomasse kann auf verschiedene Arten energetisch genutzt werden. Bei den Verfahren zur Umwandlung organischer Stoffe in Sekundärenergieträger wird zwischen physikalischen, biochemischen und thermochemischen Veredelungsverfahren unterschieden, vgl. Abbildung 3-2.

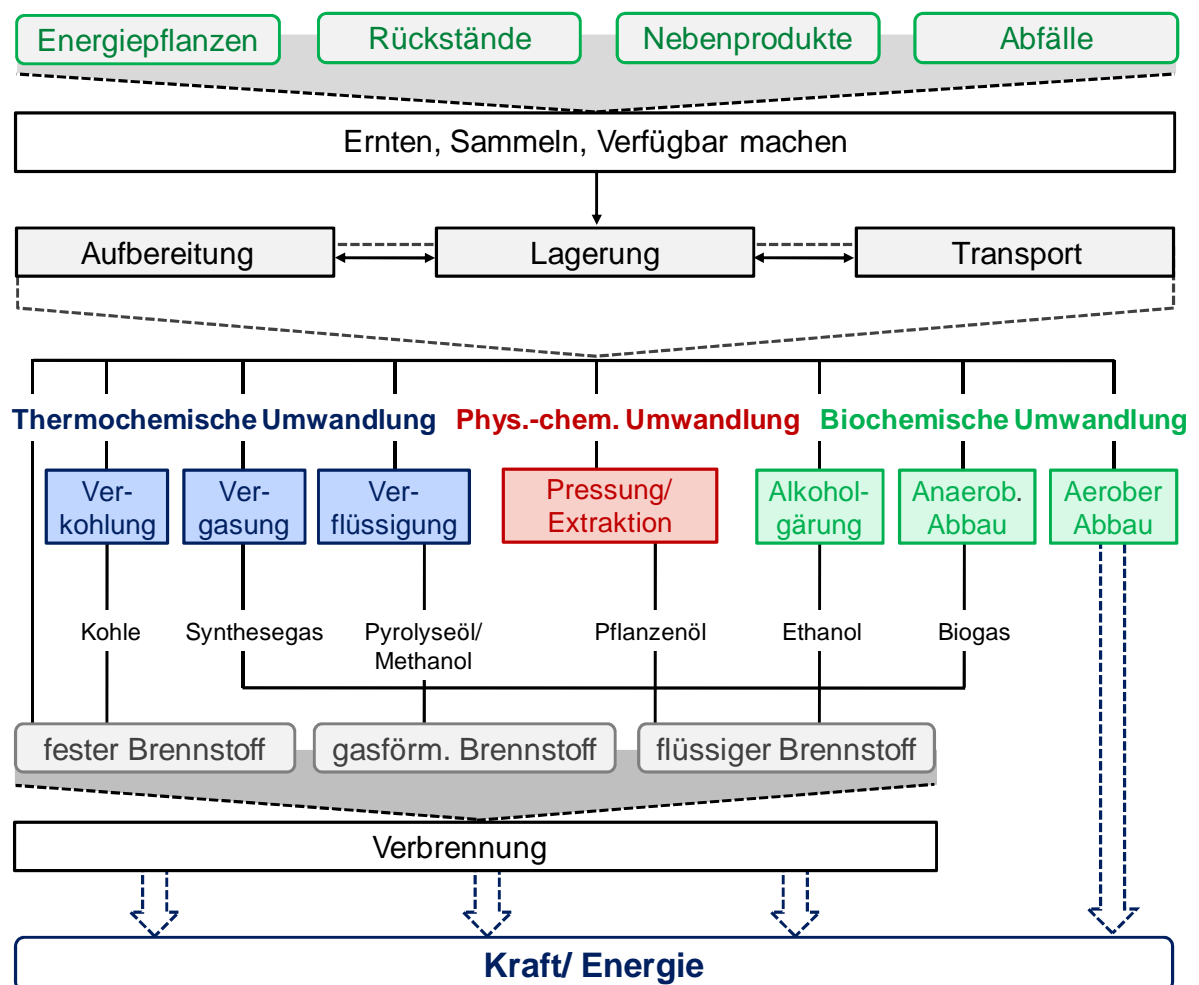


Abbildung 3-2: Potential der energetischen Nutzung von Biomasse. [Kal2009]

---

Zu den *physikalisch-chemischen Verfahren* zählen im Wesentlichen die mechanische Aufbereitung, wie das Zerkleinern, Pressen und Pelletieren von biogenen Rückständen sowie die Extraktion ölhaltiger Biomasse (z.B. Raps- und Sonnenblumensaat). Das auf diese Art gewonnene Pflanzenöl ist sowohl in seiner reinen Form, als auch nach einer chemischen Umwandlung zu Pflanzenölmethylestern (PME) als Treib- oder Brennstoff energetisch nutzbar.

Bei der *biochemischen Konversion* werden die komplexen Bestandteile der Biomasse mit Hilfe von Bakterien oder Enzymen, d.h. durch biologische Prozesse, in kleinere Moleküle umgewandelt. Durch anaeroben bzw. aeroben Abbau, Gärung oder Hydrolyse werden als Hauptprodukte vor allem Methan, Kohlenstoffdioxid, Ethanol bzw. andere Chemikalien gebildet, die stofflich genutzt werden können. Am weitesten verbreitet ist die alkoholische Gärung von Zucker-, Stärke- und Cellulosehaltiger Biomasse, die zur großtechnischen Herstellung von Bio-Ethanol dient. Das so erzeugte Bio-Ethanol kann ohne zusätzliche Aufreinigungsschritte als Treib- und Brennstoff in Ottomotoren oder Verbrennungsanlagen zur End- bzw. Nutzenergiebereitstellung eingesetzt werden.

Durch *thermochemische Verfahren* wird die gesamte Biomasse unter Einfluss von Wärme in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger transformiert [Bri2003], [Cro2010], [Ken2002a]. Ziel dieser Umwandlung kann sowohl die Bereitstellung von gut transportierbaren Produkten mit hoher Energiedichte, als auch von Energieträgern mit klar definierten Eigenschaften sein. Diese können zum einen direkt verwendet oder durch gezielte Synthesen in Chemikalien umgewandelt werden. Zu den Hauptrouten thermochemischer Konversionsprozesse zählen die Verbrennung, die Pyrolyse und die Vergasung von Biomasse.

Bei der *Verbrennung* von Biomasse wird bei hohen Temperaturen und mit Überschuss an Sauerstoff vor allem Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf erzeugt. Die *Pyrolyse* indes findet in Abwesenheit von Sauerstoff bei Temperaturen von etwa 500 °C statt mit dem Ziel eine möglichst hohe Ausbeute an flüssigen Komponenten zu erzielen. [Bri1999], [Bri2005]

Während des *Vergasungsprozesses* wird Biomasse bei hohen Temperaturen möglichst vollständig in brennbare Gase, d.h. in ein sogenanntes Synthesegas, umgewandelt. Dabei wird dem Prozess substöchiometrisch ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel zugeführt. Das entstandene, niederkalorische Gas kann in Brennern zur Wärmebereitstellung oder in Gasmotoren bzw. -turbinen zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Alternativ kann das so erzeugte Produktgas durch weitere Umwandlungen in flüssige (Methanol, Fischer-Tropsch-Produkte) oder gasförmige Energieträger (Methan, Dimethylether, Wasserstoff) umgewandelt werden. Somit stellt der Vergasungsprozess eine wertvolle Methode zur Nutzung des verfügbaren Biomassepotentials dar. [Ken2002b], [Mil1998]

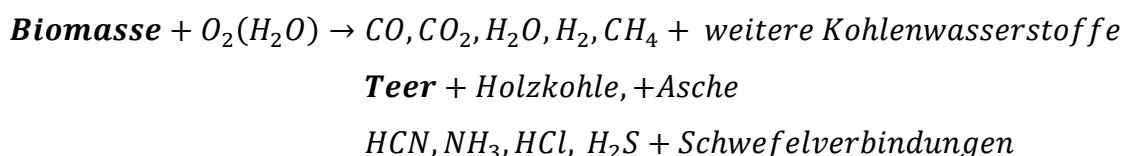
Eine übersichtliche Zusammenfassung grundlegender Charakteristika thermochemischer Konversionsverfahren von Biomasse liefert Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2: Charakteristika thermochemischer Konversionsverfahren für Biomasse, daraus erhaltene Produkte und potentielle Anwendungsgebiete. [Nus1999]

Verfahren	Ox.mittel- verhältnis	Prozess- temperatur	Haupt- produkt	Anwendung
Verbrennung	$\lambda > 1$	800 - 1300°C	Abgas	- Wärmeerzeugung - Dampfprozesse - Heißgasprozesse (Gasturbinen)
Vergasung	$0,2 < \lambda < 0,5$	700 - 1500°C	heizwert- reiches Gas	OHNE Produktgasreinigung: - Direktverbrennung NACH Produktgasreinigung: - Heißgasprozesse - Brennstoffzelle - chemische Synthesen
Pyrolyse	$\lambda =$	400 - 700°C	heizwert- reiches Pyrolyseöl	- Direktverbrennung - Heißgasprozesse - Chemierohstoffe

### 3.1.2 Biomassevergasung

Der Begriff Biomassevergasung beschreibt einen Prozess, bei dem Biomasse in Anwesenheit eines Vergasungsmittels (meist Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf) durch eine Teilverbrennung in ein Gas umgewandelt wird, das hauptsächlich aus dem gewünschten Produktgas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ), weiteren Kohlenwasserstoffen, Teer, Partikeln, Asche und anderen anorganischen Komponenten besteht [Day2002]. Eine allgemeine Reaktionsgleichung, mit deren Hilfe die Biomassevergasung beschrieben werden kann lautet:



Auf diese Weise kann die als Feststoff vorliegende Biomasse in einen gasförmigen Sekundär-brennstoff umgewandelt werden, der in verschiedenen Nutzungsoptionen, wie bspw. der Stromerzeugung, als Kraft- und Treibstoff oder in Form von Synthesegas für chemische Synthesen, zur Verfügung steht. [Hof2009]

Um Biomasse effizient nutzen zu können, ist im Rahmen der Vergasung ein mehrstufiges Umwandlungsverfahren, bestehend aus Rohstoffvorbehandlung, Vergasung, Produktaufarbeitung und -gewinnung, notwendig. Die einzelnen Schritte sind in dem in Abbildung 3-3 skizzierten Schema zusammengefasst.

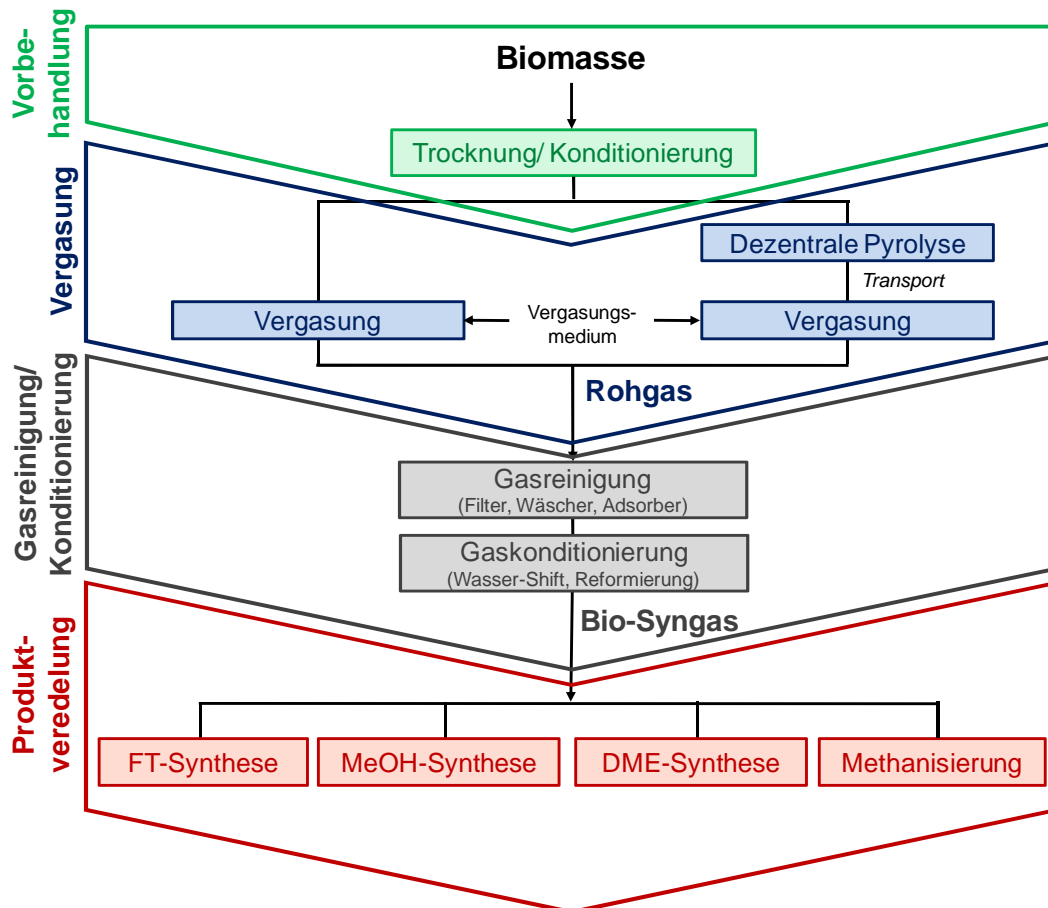


Abbildung 3-3: Schema der Vergasung biogener Brennstoffe zur Erzeugung von Chemikalien.

### Rohstoff-Vorbehandlung

Im ersten Verfahrensschritt wird die eingesetzte Biomasse so aufbereitet, dass sie während der anschließenden Vergasung problemlos und mit größtmöglicher Effizienz in Synthesegas umgewandelt werden kann. Eine der wichtigsten Maßnahmen hierfür ist die Trocknung, da Biomasse einen Wassergehalt von durchschnittlich 50 % aufweist [Ken2002a]. Als Produkt fällt trockenes Ausgangsmaterial an, das leicht zerkleinert und problemlos gelagert werden kann.

Ein in diesem Zusammenhang häufig angewandtes Verfahren ist die *Torrefizierung* (engl. *Torrefaction*), d.h. eine Temperaturbehandlung unter pyrolyseähnlichen Bedingungen, d.h. unter Luftabschluss, bei niedrigen Temperaturen (220 - 300 °C) [Pri2006]. Ein alternativer Vorbehandlungsschritt ist die klassische *Pyrolyse* des Rohstoffes mit dem Ziel einen so-

genannten *Slurry* zu erzeugen. Dieser besitzt im Vergleich zum biogenen Ausgangsmaterial eine deutlich höhere Energiedichte [Bri2005] und ist somit leichter zu transportieren.

Beide der hier genannten Verfahren, Torrefizierung und Pyrolyse, erlauben eine Vorbehandlung in dezentralen Anlagen. Somit ist eine Trennung von Rohstoffvorkommen und Vergasungsanlage möglich. Vor allem in Hinblick auf Kosten und Transportaufwand bietet diese Verfahrensvariante zusätzliche Vorteile.

## Vergasung

Bei der Vergasung wird der Biomasse bei Temperaturen von 800 - 1100 °C eine substöchiometrische Menge eines Vergasungsmittels zugeführt, mit dem Ziel chemisch gebundenen Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenmonoxid und elementaren Wasserstoff, d.h. in die beiden Synthesegasbausteine, umzuwandeln. Eine Übersicht häufig verwendeter Vergasungsmittel und die daraus resultierende Produktgaszusammensetzung ist Tabelle 3-3 zu entnehmen.

Tabelle 3-3: Zusammenstellung möglicher Vergasungsmittel und die daraus resultierende Produktgaszusammensetzung. [Gil1999]

Ausgangsmaterial	Vergasungsmittel	Produktgas/Hauptprodukt
Biomasse (C-haltiger Energieträger)	Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	CO
	Wasserdampf (H <sub>2</sub> O)	CO/H <sub>2</sub>
	Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> )	CO
	Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub>
	Luft (21 % O <sub>2</sub> , 79 % N <sub>2</sub> )	CO + N <sub>2</sub> (Schwachgas)

Die einfachste und kostengünstigste Verfahrensvariante ist die Verwendung von Luft als Vergasungsmittel. Nachteilig ist dabei der hohe Stickstoffgehalt, der zu einer Verdünnung des Brenngases (Schwachgas) und so zu geringen Heizwerten von lediglich 3,5 bis 6,5 MJ m<sup>-3</sup> (STP) führt.

Zur Reduzierung des Stickstoffgehalts besteht die Möglichkeit sauerstoffangereicherte Luft bzw. reinen, technischen Sauerstoff als Vergasungsmedium einzusetzen. Dadurch können Brenngaswerte von bis zu 15 MJ m<sup>-3</sup> erreicht werden. Unvorteilhaft ist allerdings, dass durch die Sauerstoffanreicherung zusätzliche Kosten generiert werden.

Die Verwendung von Wasserdampf führt zu besonders wasserstoffreichem Brenngas mit Heizwerten von bis zu 20 MJ m<sup>-3</sup>. Nach anschließender Reinigung eignet sich das so erzeugte Gas



aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts besonders für den Einsatz in Brennstoffzellen sowie in der Methanolsynthese. [Bri1995], [Let2007]

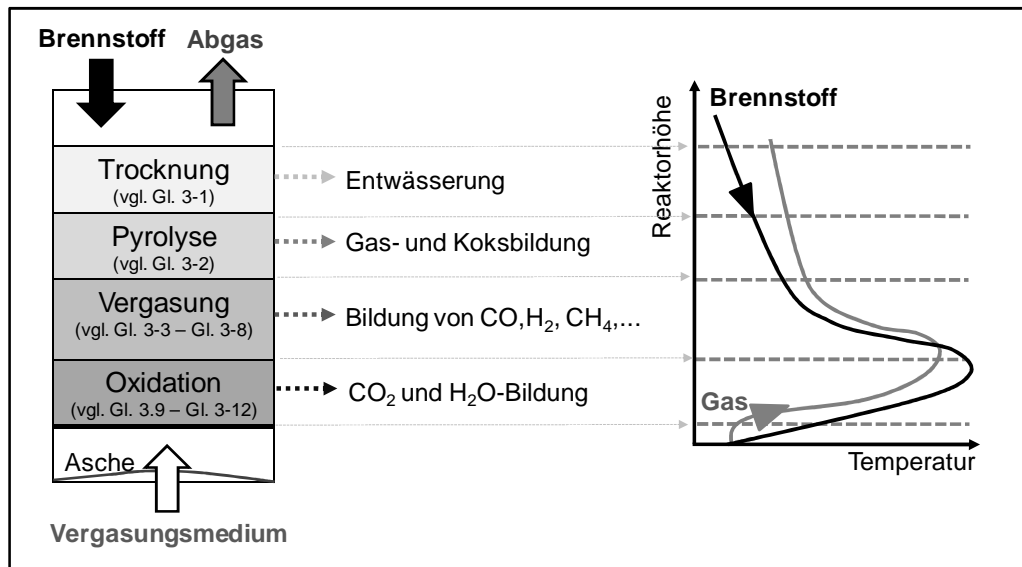


Abbildung 3-4: Vereinfachte Darstellung und prinzipieller Temperaturverlauf eines im Gegenstrom betriebenen Festbettvergaser für biogene Brennstoffe. Das Vergasungsmittel wird von unten in den Reaktor geleitet und das zu vergasende Medium wird entsprechend von oben nachgefüllt.

Während des Vergasungsprozesses finden eine Vielzahl physikalisch-chemischer Prozesse statt. Diese lassen sich, basierend auf den dabei ablaufenden Reaktionen und den sich ausbildenden Temperaturzonen, in die Bereiche Aufheizen/Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Vergasung und Oxidation unterteilen. [Hof2001]

In Abhängigkeit der apparativen Gegebenheiten laufen die einzelnen Subprozesse entweder unabhängig (Festbettvergaser) oder parallel voneinander (Wirbelschichtvergaser) ab. Durch die Wahl eines geeigneten Vergasungsverfahrens ist es zudem möglich, dass einige Subprozesse unvollständig ausgeführt bzw. gänzlich vermieden werden.

Das in Abbildung 3-4 gezeigte Schema eines im Gegenstrom betriebenen Festbettvergaser veranschaulicht die Teilprozesse der Vergasung entlang des Reaktors sowie das sich dabei ausbildende Temperaturprofil. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden näher erläutert.

Bei Temperaturen von 100 - 200 °C verdampft zunächst das im Brennstoff enthaltene Wasser (Gl. 3-1). Aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie des Wassers von 2200 WJ/kg benötigt dieser Teilprozess sehr viel Energie.

Tabelle 3-4: Übersicht der bei der Vergasung (parallel) ablaufenden Reaktionen mit dazugehörigen Reaktionsenthalpien. [Tep2005]

Reaktion		$\Delta H$	
(1) Trocknung	$C_cH_hO_o + H_2O_{ads.} \rightarrow C_cH_hO_o + a H_2O$	$44 \text{ kJ mol}_{H_2O}^{-1}$	Gl. 3-1
(2) Pyrolyse	$C_cH_hO_o \rightarrow z CO + y CO_2 + x H_2 + w H_2O$ $+ v C_nH_mO_p + u C(s)$	$T > 280^\circ C$ $\rightarrow \text{exotherm}$	Gl. 3-2
(3) Vergasung	<i>heterogen:</i>		
	$C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$160 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-3
	$C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$118,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-4
	$C_{(s)} + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	$-87,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-5
	<i>homogen:</i>		
	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$-41 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-6
	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$-203 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-7
	$C_nH_mO_p \rightarrow r CO + s H_2 + t C_xH_y$	$> 0 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-8
(4) Oxidation	$C_{(s)} + \frac{1}{x} O_2 \rightarrow 2 - \frac{2}{x} CO + \frac{2}{x-1} CO_2$	$-110 - 393 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-9
	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$	$-286 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-10
	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2$	$-283 \text{ kJ mol}^{-1}$	Gl. 3-11
	$C_mH_n + \frac{n}{2} O_2 \rightarrow m CO_2 + \frac{n}{2} H_2O$	endotherm	Gl. 3-12

Die *pyrolytische Zersetzung* in Abwesenheit von Sauerstoff in gasförmige, flüssige und feste Komponenten setzt bei Temperaturen von etwa  $200^\circ C$  ein (Gl. 3-2). Die genaue Zusammensetzung des sich dabei bildenden, heterogenen Stoffsystems hängt signifikant von den Edukten und den Prozessbedingungen (bspw.  $p$ ,  $T$ ) ab.

Bis zu einer Temperatur von ca.  $280^\circ C$  ist dieser Prozess endotherm und es bilden sich als Hauptprodukte vor allem Kohlenstoffdioxid und organische Säuren. Mit zunehmender Temperatur steigt die Exothermie dieser Reaktion. Das hat zur Folge, dass die dabei entstehenden, gasförmigen Stoffe sehr schnell aus der Feststoffmatrix ausgetrieben werden und kondensierbare Fraktionen (Teer und Koks) mitreißen. Diese können dadurch nicht umgesetzt werden. Als Rückstand der pyrolytischen Zersetzung wird die Akkumulation von Teer und Koks beobachtet.

Die Freisetzung kondensierbarer Kohlenwasserstoffe (Teer) ist eines der Hauptprobleme der Biomassevergasung, da dieser während des darauffolgenden Oxidationsschrittes nicht voll-

---

ständig umgesetzt wird. Das Resultat ist ein von den Prozessbedingungen abhängiger, unerwünschter Teergehalt im Rohsynthesegas.

Während der *Vergasung* (Reduktion) wird der bei der Pyrolyse entstehende, kohlenstoffhaltige Feststoff bei Temperaturen oberhalb 500 °C durch heterogene Vergasungsreaktionen, Boudouard-Reaktion (Gl. 3-3), Wassergasreaktion (Gl. 3-4) und Methanbildungsreaktion (Gl. 3-5) in gasförmige Komponenten umgesetzt. Aber auch die in vorherigen Subprozessen gebildeten Gase können durch homogene Gasphasenreaktionen weiter umgewandelt werden (Wassergasreaktion (Gl. 3-6), Methanbildungsreaktion (Gl. 3-7) und Teerzerfall (Gl. 3-8)).

Da die meisten der hier beschriebenen Reaktionen endotherme Prozesse sind, ist für diesen Teilschritt die Zufuhr von Wärme zwingend notwendig. Diese kann entweder von außen (allotherm) oder intern über eine Teiloxidation (autotherm) bereitgestellt werden.

Im Verlauf der *Oxidation* werden gasförmige, flüssige und feste Produkte der Pyrolyse bzw. der Vergasung durch extern zugeführten Sauerstoff oxidiert (Gl. 3-9 - Gl. 3.11). Die dabei freiwerdende Reaktionswärme führt zu einer starken Wärmetönung ( $T > 1000\text{ °C}$ ) und liefert dadurch die für den Gesamtprozess notwendige Energie. [Hil2004], [Tep2005]

In Abhängigkeit des verwendeten Vergasungsreaktors, der Wärmezuführung (allotherm oder autotherm), des Vergasungsmediums sowie der Prozessbedingungen besteht die Möglichkeit die Vergasungsprozesse zusätzlich zu differenzieren. Vor allem die Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere die Art des Kontakts zwischen Vergasungsmedium und Brennstoff, hat entscheidenden Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung. [Isi2000]

Unterschiede innerhalb der Vergasertypen basieren vor allem auf dem Strömungsverhalten des Gas-Feststoffsystems. Unter Berücksichtigung des fluiddynamischen Verhaltens des Brennstoffs im Vergasungsreaktor wird zwischen Festbett-, Wirbelschicht-, Flugstromvergaser sowie weitere Sonderbauverfahren unterschieden. Eine Darstellung der Charakteristika konventioneller Vergasungssysteme zeigt Abbildung 3-5. [Kal2009], [Tep2005]

Beim *Festbettvergaser* werden die in Form einer Schüttschicht angeordneten Brennstoffpartikel aufgrund kleiner Strömungsgeschwindigkeiten bzw. großer Brennstoffpartikel nicht bewegt. Durch den Austrag des Festbrennstoffes im Bodenbereich während des Vergasungsprozesses sinkt infolge der Schwerkraft das Vergasungsmedium langsam nach unten, sodass der Reaktor meist von oben beschickt wird. In Relation zu dem sich nach unten bewegenden Brennstoff kann das Vergasungsmedium im Gleich- oder Gegenstrom geführt werden. Ein erheblicher Nachteil des Gegenstromvergasers ist die hohe Teerbeladung des Brenngases (bis

zu  $100 \text{ g m}^{-3}$ ). Dies resultiert daraus, dass die in der Pyrolysezone freigesetzten Produkte, u.a. auch Teer, vom aufsteigenden Gasstrom mitgerissen werden, ohne einen Bereich zu durchlaufen, in dem sie bei geeigneten Temperaturen weiter abgebaut werden können.

Durch die geringe Dynamik des Festbetts und basierend auf der Tatsache, dass das Vergasungsmedium an einem definierten Bereich in den Reaktor eingetragen wird, laufen die in den Festbettvergaser stattfindenden Teilprozesse weitestgehend räumlich getrennt voneinander ab (vgl. Abbildung 3-4).

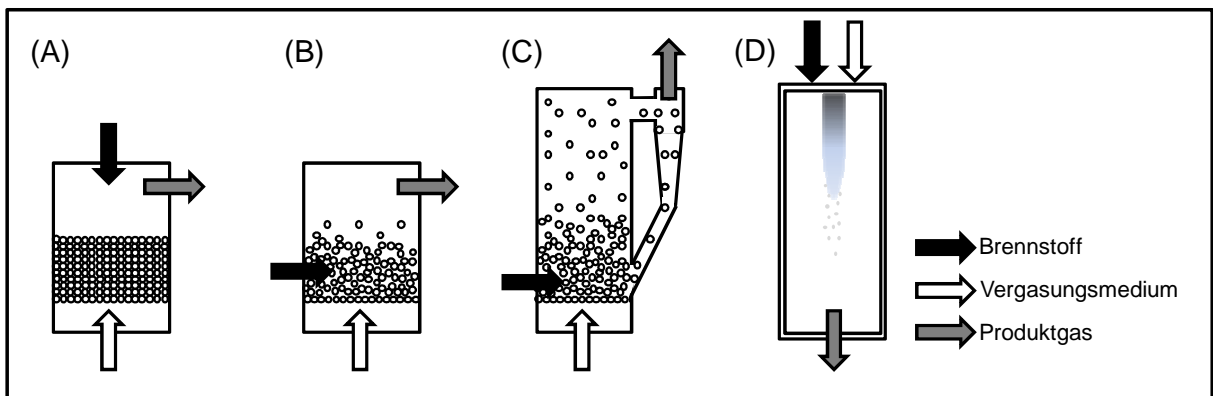


Abbildung 3-5: Schematische Unterteilung häufig verwendeter Vergasungssysteme hinsichtlich des Strömungsverhaltens des Gas-Feststoffsystems: Festbettvergaser (A), Wirbelschicht- (B) bzw. zirkulierender Wirbelschichtvergaser (C) sowie Flugstromvergaser (D).

*Wirbelschichtvergaser* erfordern in der Regel die Anwesenheit eines zusätzlichen Stoffes, meist Quarzsand. Durch das vertikale Anströmen des Bettmaterials bildet sich in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit eine Wirbelschicht aus. Liegt die Anströmgeschwindigkeit zwischen der Lockerungs- und der Austraggeschwindigkeit des Bettmaterials bezeichnet man diesen Zustand als stationäre Wirbelschicht. Bei höheren Fließgeschwindigkeiten wird Bettmaterial aus dem Vergaser ausgetragen. Die Ausbildung einer zirkulierenden Wirbelschicht ist die Folge.

Das Bettmaterial fungiert bei der Vergasung hauptsächlich als Wärmeübertragungsmedium, da es zuvor intensiv mit dem Vergasungsmittel vermischt wird und infolgedessen eine nahezu gleichmäßige und gut einstellbare Temperatur von etwa 700 bis 900 °C garantiert. Darüber hinaus ermöglicht es einen intensiven Stoffaustausch zwischen Brennstoff und Vergasungsmedium. Im Gegensatz zu Festbettvergaser bilden sich keine klar abgegrenzten Reaktionszonen aus, da aufgrund des fehlenden Temperaturgradienten die Reaktionen im gesamten Schichtvolumen ablaufen können. Der Vorteil dieses Vergasungssystems ist vor allem die Temperaturkonstanz, die Verwendbarkeit von feinen Brennstoffen, bspw. Sägespänen, sowie der im Vergleich zum Festbettvergaser geringe Teergehalt von etwa  $5 - 20 \text{ g m}^{-3}$ .

Bei der *Flugstromvergasung* wird sehr fein gemahlener Brennstoff zusammen mit dem Vergasungsmittel im Gleichstrom durch den Reaktionsraum geblasen und bei Temperaturen von 1200 bis 2000 °C vergast. Um einen möglichst hohen Umsatz bei Verweilzeiten im Sekundenbereich zu erreichen, muss der Brennstoff sehr fein verteilt vorliegen. Daher ist dieser Prozess mit einem hohen apparativen Aufwand verbunden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Frage nach dem aus wirtschaftlicher und technologischer Sicht vorteilhaftesten Verfahren nicht allgemeingültig beantwortet werden kann. Eine Bewertung muss immer unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen, wie Art des verfügbaren Brennstoffs (pflanzlicher Ursprung, Wassergehalt und Partikelgröße), geplante Brenngasnutzung (in Bezug auf Teer- und Staubgehalt), Automatisierung und Leistungsgröße erfolgen, wie Tabelle 3-5 belegt.

Tabelle 3-5: Übersicht wichtiger Prozessparameter und Minimalanforderungen der autothermen Vergasung biogener Feststoffe in Abhängigkeit des Vergasungsverfahrens. [Bri2005]

	<b>Festbett Gegenstrom</b>	<b>Festbett Gleichstrom</b>	<b>Wirbelschicht stationär</b>	<b>Wirbelschicht zirkulierend</b>	<b>Flugstrom</b>
Vergasungs- mittel	Luft	Luft	Luft	Luft	Luft/ Sauerstoff
Reaktions- temperatur	bis 1100°C	bis 1100°C	bis 950°C	bis 950°C	> 1200°C
Brennstoff- leistung	1 - 10 MW	0,1 - 2 MW	0,5 - 20 MW	10 - 100 MW	20 -100 MW
Partikel- größe	5 - 200 mm	20 - 200 mm	1 - 50 mm	1 - 10 mm	< 1mm
Wasser- gehalt	< 50 wt-%	< 20 wt-%	< 50 wt-%	< 50 wt-%	< 20 wt-%
Teergehalt	hoch 10 - 150 g m <sup>-3</sup>	gering 0,1 - 6 g m <sup>-3</sup>	mittel 0,1 - 23 g m <sup>-3</sup>	mittel 0,1 - 30 g m <sup>-3</sup>	gering <0,1 g m <sup>-3</sup>
Staubgehalt	gering 0,1 - 3 g m <sup>-3</sup>	mittel 0,1 - 8 g m <sup>-3</sup>	hoch 1 - 80 g m <sup>-3</sup>	sehr hoch 8 - 100 g m <sup>-3</sup>	sehr hoch < 0,05 g m <sup>-3</sup>
Scale-up	gut	schlecht	sehr gut	sehr gut	gut

### Gasreinigung bzw. Gaskonditionierung

Das bei der Vergasung gebildete Produktgas enthält aufgrund physikalischer Restriktionen und der Tatsache, dass chemische Gleichgewichte auch bei hohen Vergasungstemperaturen

und langen Gasverweilzeiten nicht erreicht werden, neben den gewünschten, gasförmigen Komponenten auch hochsiedende Produkte der pyrolytischen Zersetzung.

In Abhängigkeit des Vergasertyps, der Vergasungsbedingungen und der Art des Brennstoffes sind im Rohgas stets feine Partikel, Teer, Alkalien, Schwefel-, Halogen- und Stickstoffverbindungen sowie ggf. andere Schwermetalle nachzuweisen. Ein typisches Verunreinigungsprofil eines bei der Biomassevergasung gebildeten Produktgases zeigt Tabelle 3-6.

Tabelle 3-6: Typisches Verunreinigungsprofil eines Produktgases aus der Biomassevergasung. [Ban2003]

Verunreinigung		Gehalt
Partikel	$\text{g m}^{-3}$	10 - 100
<b>Teer</b>	<b><math>\text{g m}^{-3}</math></b>	<b>2 - 150</b>
N-Verbindungen		
Ammoniak	ppm	200 - 2000
HCN	ppm	10 - 100
S-Verbindungen		
H <sub>2</sub> S	ppm	50 - 100
COS	ppm	2 - 10
X-Verbindungen	ppm	0 - 300
Alkalien	ppm	0,5 - 5

Diese Verunreinigungen müssen zum Großteil, in Abhängigkeit der Endnutzung, entfernt werden, da sie zu unerwünschten Begleiterscheinungen führen. Dazu zählen:

- Erosionen, Korrosionen und Ablagerungen in nachgelagerten Anlagenteilen.
- Umweltbelastungen durch unzulässige Emissionen toxischer bzw. kanzerogener Stoffe.
- Aktivitätsminderung bis hin zur Desaktivierung von Katalysatoren in nachgeschalteten Synthesereaktoren.

Vor allem die Bildung von Teer, der mengenmäßig häufig den größten Anteil an Verunreinigungen im Produktgas einnimmt, führt zu erheblichen Problemen, sodass eine effiziente Teerentfernung zwingend notwendig ist.

## 3.2 Teer

### 3.2.1 Definition und Entstehung von Teer bei der Biomassevergasung

Aufgrund der Vielfaltigkeit von Teer im Allgemeinen (Entstehung/ physikalische Eigenschaften/ Zusammensetzung), unterscheiden sich die in der Literatur veröffentlichten Definitionen des Teerbegriffs in Abhängigkeit des betrachteten Kontextes. Eine im Bereich der Vergasung allgemein anerkannte Definition bezeichnet den gebildeten Teer als:

*"Gesamtheit aller organischen Verbindungen im Produktgas außer gasförmige Kohlenwasserstoffe ( $C_1 - C_6$ ) und Benzol" [Mil1998]*

Die Zusammensetzung von Teer und damit dessen Eigenschaften hängen von mehreren Randbedingungen ab. Neben dem eingesetzten Ausgangsmaterial, d.h. dessen Struktur, Restfeuchte etc., ist die Wahl der Vergasungsparameter, u. a. Aufheizgeschwindigkeit, Druck, maximal erreichte Temperatur, Verweilzeit im Reaktor, sowie das Vergasungsmedium, entscheidend für das resultierende Teerspektrum.

Eine repräsentative Teerzusammensetzung ist in der folgenden Graphik abgebildet, vgl. Abbildung 3-6. Vor allem 1- und 2-Ring aromatische Kohlenwasserstoffe bilden die Hauptbestandteile des bei der Vergasung erzeugten Teers.

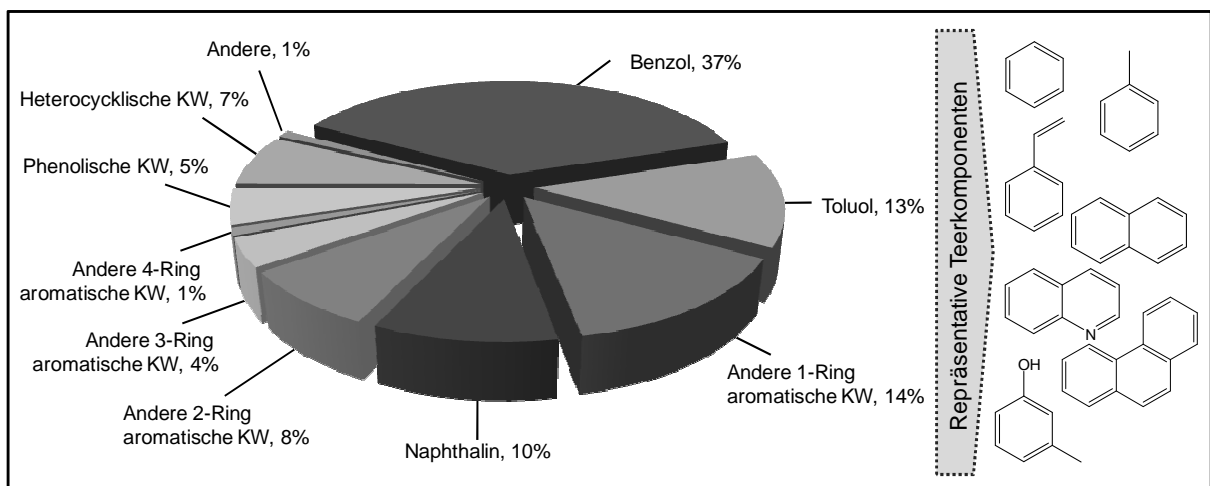


Abbildung 3-6: Charakteristische Teerzusammensetzung bei der Biomassevergasung. [Col2004]

In der Literatur sind eine Vielzahl von Klassifizierungsmöglichkeiten von Teer beschrieben, die hauptsächlich auf Stoffeigenschaften und Entstehung basieren. EVANS und MILNE schlugen eine Klassifizierung von Teerkomponenten vor, die den während der Pyrolyse bzw. der Vergasung von Biomasse entstehenden Teer in Abhängigkeit der Prozessbedingungen (Sauerstoffgehalt, Druck, Verweilzeit, Temperatur und Dampf-zu-Biomasse-Verhältnis)

---

charakterisiert. Dabei identifizierten sie vier verschiedene Klassen von Teer: Primäre, sekundäre, tertiäre und kondensierbare Teere. [Mil1998]

Primäre Teere leiten sich direkt aus der Struktur der Cellulose, Hemicellulose bzw. des Lignins ab. Sekundäre Teere bestehen hauptsächlich aus Phenolen und Olefinen und sind das Produkt der Umsetzung primärer Teerprodukte. Tertiäre Teere werden vor allem durch Methylderivate charakterisiert (bspw. Styrol und Xylol), während die vierte Klasse polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) ohne Substituenten beinhaltet.

Eine alternative Klassifizierungsvariante, die die stofflichen Eigenschaften (Kondensations- und Löslichkeitsverhalten) berücksichtigt, wurde von UT und TUE entwickelt. Die von ihnen vorgenommene Einteilung bietet den Vorteil, dass prozessimmanente Probleme, wie bspw. Kondensationen an Anlagenteilen und Abwasseraufreinigung, gesondert berücksichtigt werden. Sie unterteilen daher die Gesamtheit der Teerkomponenten in fünf Klassen, vgl. Tabelle 3-7.

Tabelle 3-7: Unterteilungen von Teerkomponenten nach dem Teer-Klassifizierungssystem von UT und TUE. [Dev2003], [Pad2001], [Pad2003]

Bezeichnung	Definition
1 Nicht GC-detektierbare Teere	<i>Schwere Teere</i> , die mit einem GC nicht nachzuweisen sind, da sie bei hohen Temperaturen kondensieren
2 Heterocyclische Verbindungen	<i>Teere mit Heteroatomen</i> , die im Allgemeinen eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, bspw. <i>Phenol, Pyridin</i>
3 Leichte Aromaten	<i>1-Ring Aromaten</i> , die hinsichtlich der Kondensation und Wasserlöslichkeit keine Probleme darstellen, bspw. <i>Xylol, Styrol, Toluol</i>
4 Leichte Polyaromaten	<i>2-3 Ring aromatische KW</i> , die bei mittleren Temperaturen kondensieren und eine mittlere Löslichkeit haben, bspw. <i>Naphthalin</i>
5 Schwere Polyaromaten	<i>4-7 Ring aromatische KW</i> , die bei hohen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen kondensieren, bspw. <i>Pyren und Coronen</i>

Inwieweit Teer als Problem anzusehen ist, hängt von der Teermenge im Gas, von seiner Zusammensetzung und der weiteren Endgasnutzung ab. Sofern das Produktgas nicht unter Temperaturen von 350 - 400 °C abgekühlt werden muss, bspw. bei der Verwendung in Gasturbinen oder bei der Feuerung, stellt Teer kein Problem dar. Wird es für die Synthese



---

weiterer Chemikalien verwendet oder sinkt die Reaktortemperatur unter 100 °C, ist die vollständige Entfernung von Teer jedoch unumgänglich.

### 3.2.2 Teerminderung

Teere führen durch Kondensation in den Vergasern nachgeschalteten Anlagenteilen (Filtern, Pumpen und Leitungen) zu Ablagerungen und Katalysatordeaktivierung in späteren Prozessen. Da sie auf diese Weise den Dauerbetrieb nachhaltig stören und zusätzliche Kosten durch Apparatestillstand verursachen, müssen sie zwingend aus dem Rohgas entfernt werden. Zudem sind Teere hoch toxisch, kanzerogen und stellen somit ein erhebliches Gesundheitsrisiko dar.

Die Teerminimierung im Produktgas von Biomassevergasern ist daher eines der Hauptziele der Verfahrensentwicklung auf diesem Gebiet. Dabei werden zwei grundsätzliche Gedanken verfolgt. Zum einen kann der Vergasungsprozess durch das Reaktordesign, die Verfahrensführung oder durch die Zugabe von katalytisch aktiven Substanzen, sogenannten primären Methoden, so weit gesenkt werden, dass am Reaktorausgang der Teergehalt bereits auf ein Minimum reduziert wird. [Fje2005], [Kie2004]

Ist eine vollständige Teerentfernung durch eine "intrinsische" Prozessoptimierung nicht realisierbar, muss der Teer durch sekundäre Maßnahmen, d.h. in nachgeschalteten Prozessen, entfernt werden. Hierzu stehen grundsätzlich mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Wie aus Abbildung 3-7 hervorgeht, wird zwischen physikalischen, thermischen und katalytischen Verfahren unterschieden.

Bei den *physikalischen Methoden*, zu den u.a. Filter, Zyklone und Wäscher zählen, wird das Produktgas zunächst abgekühlt. Dabei kondensieren die Teerkomponenten aus und werden in dieser Form abgetrennt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch, dass der Teer nicht vollständig entfernt werden kann und lediglich eine Abreicherung des Teers im Reingas auf einen Restgehalt von 20 bis 40 mg m<sup>-3</sup> erfolgt [Nee1999]. Teer fällt dadurch als unerwünschtes Nebenprodukt an, große Mengen an belastetem Abwasser entstehen und durch die Abscheidung wird ein Großteil der intrinsischen Energie des Teeres dem Brenngas entzogen. Die Wärme des Brenngases kann in diesem Fall nicht vollständig genutzt werden kann.

Eine alternative Möglichkeit stellt die *thermische Teerentfernung* dar. Beim thermischen Cracken wird bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C Luft oder Sauerstoff in den Reaktor eingeblasen und so höhere Kohlenwasserstoffe zu niedermolekularen Verbindungen oxidiert. Alternativ kann der Teer mit heißen Oberflächen in Kontakt gebracht oder im Plasma in

kleinere Molekülfragmente gespalten werden. Allerdings ist es auf diese Weise ebenfalls sehr schwer Teer vollständig aus dem Vergasungsreaktor zu entfernen, da durch die erforderlichen hohen Temperaturen der Widerspruch zwischen Wirtschaftlichkeit und völliger Teerzerstörung kaum zu bewerkstelligen ist. Typische Teerreduktionsraten liegen bei dieser Verfahrensvariante bei etwa 90 %. [Bri1995]

Ein aus technischer und ökonomischer Sicht interessantes Verfahren stellt die *katalytische Teerentfernung* dar, da der Teer in Anwesenheit eines Katalysators effizient entfernt wird und so die Notwendigkeit einer anschließenden Entsorgung entfällt.

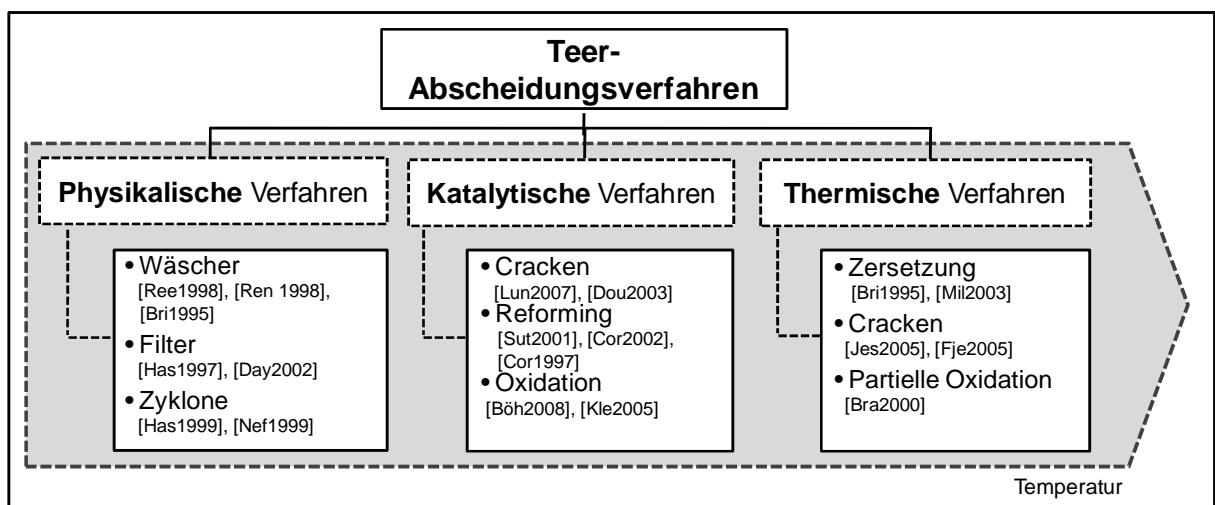


Abbildung 3-7: Klassifizierung literaturbekannter Teerentfernungsverfahren in Abhängigkeit der Prozesstemperatur.

### 3.2.3 Katalytische Teerentfernung

Die Entfernung von Teer ist häufig kinetisch limitiert, sodass für die vollständige Teerentfernung durch thermische Verfahren besonders hohe und somit meist unwirtschaftliche Temperaturen notwendig sind. Daher wird die Steigerung der Reaktionsrate durch die Anwesenheit eines Katalysators angestrebt.

Der Einsatz katalytischer Methoden bietet folglich den Vorteil, dass ein hoher Reinheitsgrad bei niedrigeren Prozesstemperaturen und gleichzeitiger Erhöhung des Heizwertes erreicht wird. Neben der Möglichkeit den Katalysator direkt im Vergasungsreaktor einzusetzen, kann die katalytische Abgasbehandlung auch in einem nachgelagerten Prozessschritt durchgeführt werden. Vor- und Nachteile der jeweiligen Verfahrensvarianten, insbesondere unvollständiger Umsatz, Kosten, Katalysator- und Materialabrieb, müssen im Einzelfall gesondert bewertet werden. [Vog2006]

Grundsätzlich werden an Katalysatoren, die zur Aufbereitung von Rohsynthesegas eingesetzt werden, die im Folgenden zusammengefassten Anforderungen gestellt [Sut2001]:

- Effektivität bei der Teerbeseitigung  
- *Hohe Umsätze während der Teerentfernungsreaktion* -
- Selektivität gegenüber den Teersubstanzen  
- *Wertkomponenten wie CO/H<sub>2</sub> dürfen nicht angegriffen werden* -
- Beständigkeit gegenüber Desaktivierung in Folge von Verkokung, Sintern, Vergiftung und Austrag über die Gasphase  
- *Hohe thermische und chemische Stabilität* -
- Einfache Regenerierbarkeit, mechanische Belastbarkeit, geringer Preis und hohe Umweltverträglichkeit.

Im Zuge der katalytischen Teerentfernung durch sekundäre Methoden können prinzipiell unterschiedliche Strategien verfolgt werden. Die wichtigsten katalytischen Reaktionen im Zuge dieser Teerminderungsvarianten sind in Tabelle 3-8 zusammengefasst. Vor allem durch katalytisches Reforming, katalytisches Cracken, aber auch durch katalytische Oxidation kann Teer in Synthesegasatmosphäre entfernt werden.

Tabelle 3-8: Wichtige Reaktionen der katalytischen Teerentfernung.

Reaktion	Reaktionsmechanismus	
Steam-Reforming	$C_nH_m + n H_2O \leftrightarrow n CO + (n + m/2) H_2$	[Cor2002][Cor1997]
Dry-Reforming	$C_nH_m + n CO_2 \leftrightarrow 2 n CO + (m/2) H_2$	[Cor2002][Cor1997]
Cracken	$C_nH_m \rightarrow C^* + C_xH_y + \text{Gas}$	[Bak1987]
Hydrocracken	$C_nH_m + x H_2 \rightarrow CO + H_2 + CH_4 + \dots + \text{Coke}$	[Sim1992]
Oxidation	$C_nH_m + (n/2) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2$	[Kle200]
Wassergas-Shift-Reak.	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	

In der Literatur ist eine Vielzahl von Katalysatoren bekannt, die für die katalytische Teerentfernung verwendet werden können. Bei der katalytischen Teerentfernung während des Downstream-Prozesses erweisen sich vor allem Mineralien und geträgerte Metall-Katalysatoren als besonders geeignet, wie die Übersicht häufig eingesetzter Katalysatorsysteme in Tabelle 3-9 bestätigt.

Tabelle 3-9: Zusammenstellung häufig verwendeter Teerentfernungskatalysatoren.

Mineralien	Metall-Katalysatoren	Sonstige
<i>Kalzinierte Steine</i>	<i>Ni-Katalysatoren</i>	<i>Holzkohle</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dolomit [Del1996], [Del1997], [Day2002], [Sim1997],</li> <li>• Limestone [Abu2004], [Del1996]</li> <li>• Olivin [Rab2000], [Rub2004]</li> </ul>	[Cab2000], [Cor1997], [Cor1998], [Cor1999], [Col2001], [Nav1997]	[Rub2004], [Rub2008]
<i>Tonerde</i>	<i>Geträgerte Ni-Katalysatoren</i>	<i>FCC-Katalysatoren</i>
[Wen1984], [Sim1990]	[Sut2001], [Sut2002], [Gar2000]	[Cor2002], [Sou1999], [Wat1997],
<i>Eisenoxide</i>	<i>Geträgerte Rh-Katalysatoren</i>	
[Lep1992], [Sim1992],	[Asa2001a], [Asa2001b]	

Zu den auf *Mineralien* basierenden Katalysatoren zählen neben Olivin, einem Mineral aus der Gruppe der Inselsilikate mit der allgemeinen Summenformel  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , das am intensivsten untersuchte Mineral mit katalytischer Aktivität: kalzinierter Dolomit. Es besitzt analog zu Magnesit und Kalzit (Kalkstein) die chemische Zusammensetzung  $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ . Da diese Gesteine direkt, d.h. ohne chemische Vorbehandlung eingesetzt werden können, sind sie im Vergleich zu synthetischen Katalysatoren relativ preiswert. Allerdings müssen diese Materialien thermisch aktiviert werden. Durch Desorption von gebundenem Kohlendioxid bzw. Wasser werden die reinen Metalloxide, CaO und MgO, gebildet.

Gegenüber Metall-Katalysatoren haben Mineralien den Vorteil, dass sie günstig, leicht verfügbar und keine Probleme bei der anschließenden Entsorgung bereiten. Nachteilig ist allerdings, dass sie durch Kokbildung schnell deaktivieren und eine sehr geringe Robustheit aufweisen.

Kommerziell erhältliche *Ni-Katalysatoren* zeigen vor allem während des Steam-Reforming Prozesses eine hohe Aktivität. Sie zeichnen sich durch ihre mechanische Beständigkeit und den Vorteil aus, dass mit ihnen das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis des Produktgases gezielt eingestellt werden kann. Allerdings wird ihre Langzeitstabilität durch die Anwesenheit von Schwefel-, Chlor- und Alkalimetallkomponenten im Roh-Synthesegas stark reduziert, sodass diese Verunreinigungen im Vorhinein entfernt werden müssen. Zudem führt eine lange thermische Belastung zu Sinterprozessen, Phasenumwandlungen bzw. der Verflüchtigung von Nickel über die Gasphase. Dies hat zur Folge, dass der Desaktivierungsprozess zusätzlich beschleunigt wird. Vor dem Hintergrund der hohen Toxizität dieses Metalls sowie aus ökonomischen Gründen ist der Einsatz von Nickel-Katalysatoren zusätzlich bedenklich.

## Teerentfernung durch katalytische Oxidation

Eine erfolgversprechende Möglichkeit der katalytischen Teerentfernung stellt die partielle katalytische Oxidation dar. Gegenüber der endothermen Reformierung zeichnet sich diese Verfahrensvariante aufgrund der Exothermie der Reaktion durch eine verbesserte Energieeffizienz aus. Sie besitzt daher Potential für eine Teerumwandlungsverfahren bei Temperaturen unterhalb von 600 °C. [Miy2005]

Um die im Produktgas enthaltenen, höheren organischen Verbindungen zur Reaktion zu bringen wird bei der partiellen katalytischen Oxidation Luft oder reiner Sauerstoff hinzudosiert, d.h. sie beschreibt die Reaktion von Teerkomponenten zu einem auf Kohlenmonoxid und Wasserstoff basierenden Brenngas, vgl. Abbildung 3-8.

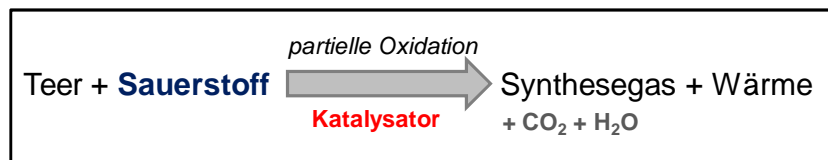


Abbildung 3-8: Prinzip der partiellen Oxidation zur Entteerung. [Kle2005]

An Teeroxidationskatalysator werden daher besondere Anforderungen gestellt. Sie sollten in dem geforderten Temperaturbereich, d.h. bis ca. 550 °C, eine ausreichend hohe Aktivität besitzen, temperaturbeständig bzw. beständig gegenüber mechanischen Einflüssen und Verunreinigungen im Synthesegas sein und die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> nicht oxidieren. [Miy2005], [Böh2008]

Im Gegensatz zur Teerentfernung durch katalytische Reformierung liegen in der Literatur wenige Untersuchungen vor, die sich mit geeigneten Katalysatorsystemen für die oxidative Teerentfernung befassen. Häufig werden geträgerte Metallkatalysatoren (bspw. Ni-Katalysatoren) [Car1996], [Car1997], [Miy2005], [Kle2004], Metalloxide [Gra2006] oder Mineralien wie Dolomit [Juu2005] verwendet.

Ein alternatives und sogleich sehr erfolgversprechendes Katalysatorsystem, das für die katalytische, oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre eingesetzt werden kann, sind Übergangsmetalloxide. Aufgrund ihrer Struktur sind sie hervorragende Sauerstoffüberträger und eignen sich infolgedessen besonders für großtechnische Anwendungen im Bereich der Oxidationskatalyse. Anhand der Teermodellkomponente Naphthalin konnte in Vorarbeiten bereits gezeigt werden, dass sprühtrocknete Mischoxide auf Mo/V/W-Basis im Temperaturbereich bis 600 °C Teer oxidieren, jedoch nicht die Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> umsetzten [Her2007], [Sch2011]. Die Teeroxidation an Mischoxiden der Zusammensetzung

$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  verläuft jedoch unvollständig und intermediäre Oxygenate, bspw. Phthalsäureanhydrid (PSA) und Maleinsäureanhydrid (MSA) bilden die Hauptprodukte der Oxidation.

### 3.3 Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden in der heterogenen Oxidationskatalyse

Eine Gruppe heterogener Oxidationskatalysatoren, die insbesondere aufgrund ihrer Struktur für partielle Oxidationen organischer Komponenten geeignet sind, sind heterogene Übergangsmetalloxide. Sie zeigen eine hohe Bereitschaft Sauerstoff im Bulk zu speichern und gezielt wieder abzugeben und wirken daher wie ein "Sauerstoffschwamm", d.h. sie sind ein sehr guter Sauerstoffüberträger. Damit eng verknüpft ist die hohe Mobilität des Sauerstoffs, die zur Erklärung der Performance ebenfalls einen wichtigen Beitrag leistet. Voraussetzung dafür ist die Ausbildung von Strukturdefekten.

Bei Oxidationsreaktionen wird der Reaktionsverlauf oft mit Hilfe des Mars-van-Krevelen-Mechanismus beschrieben, der in Abbildung 3-9 schematisch skizziert ist.

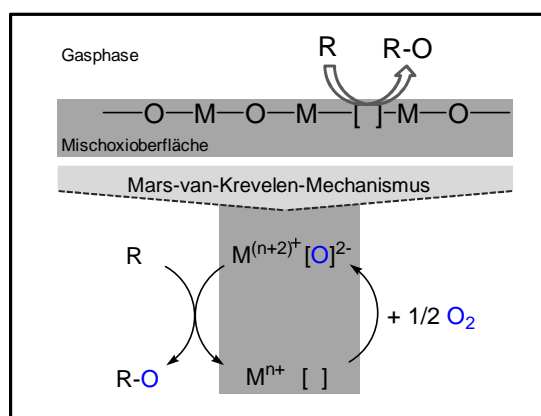


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung des Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

Dabei wird von zwei hintereinander ablaufenden Teilschritten ausgegangen: Oxidation eines Sauerstoffakzeptors durch den Gittersauerstoff und Reoxidation der Aktivkomponente durch Gasphasensauerstoff. Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen werden über Potenzansätze beschrieben. Der Gittersauerstoff dient dabei als selektives Oxidationsmittel, dessen anionische Fehlstellen durch Gasphasensauerstoff bzw. Bulk-Oxidationen aufgefüllt werden. In Abwesenheit von Sauerstoff sollte somit erhöhte Selektivität bei geringem Umsatz beobachtet werden. Die Präsenz von Sauerstoff erhöht zwar sowohl Umsatz als auch die Katalysatorstabilität, vermindert jedoch die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt.

---

Weitere Faktoren, die die Selektivität von Oxidationskatalysatoren beeinflussen, wurden von GRASSELLI *et al.* in den "sieben Säulen" der selektiven, heterogen-oxidativen Katalyse zusammengefasst. GRASSELLI postuliert, dass insbesondere *die Redoxeigenschaften, die Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke, der Gittersauerstoff, die Struktur und Multifunktionalität aktiver Zentren, die Site Isolation sowie die Phase Cooperation* grundlegende Eigenschaften heterogener Mischoxidkatalysatoren sind, die maßgeblich die Performance dieser Substanzklasse bestimmen. [Gra2002]

In Abhängigkeit ihrer industriellen Anwendung und Aktivkomponenten lassen sich katalytisch aktive Mischoxide in vier Gruppen einteilen [Kun 2003]:

- Mischoxide auf Basis von *Molybdän*, die häufig Bismut, Vanadium bzw. Wolfram als zweite Aktivkomponente beinhalten.  
Großtechnisch sind sie bei der Propenoxidation zu Acrolein oder Acetonitril sowie bei der Oxydehydrierung von Buten zu Butadien von besonderer Relevanz.
- Katalysatoren auf *Vanadium*-Basis, die zudem Phosphat-, Sulfat-,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ - oder  $\text{MoO}_3$ - Anteile enthalten können.  
Sie finden Anwendung in der katalytischen Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu Schwefelsäure, bei der Dehydrierung und Oxidation von Kohlenwasserstoffen sowie bei der selektiven Reduktion von umweltschädlichen Stickoxiden.
- Katalysatoren, deren Hauptkomponente *Kupfer* ist und Zusätze von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und anderen Promotoren enthalten.  
Sie werden vor allem bei der Methanoxidation großtechnisch eingesetzt.
- Im Bereich der Autoabgaskatalyse werden zudem häufig Mischoxide aus *Ceroxid* mit Zusätzen an Zirkon- sowie Aluminiumoxid verwendet.  
Als Träger für Platin-Rhodium-Partikel werden sie dort auf Monolithe aufgebracht.

Während einige der hier genannten Verbindungen bereits alleine eine hohe katalytische Aktivität aufweisen, bspw.  $\text{MoO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , zählen einige dieser Oxide autonom eingesetzt nicht zu der Gruppe katalytisch aktiver Materialien, bspw.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbO}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ . Erst durch die Kombination zweier Aktivkomponenten, wie es unter anderem beim Trägern der Fall ist, erhöht sich ihre Aktivität bzw. Selektivität.

### 3.3.1 Mo/V/W-Mischoxide

Im Bereich der Oxidationskatalyse besitzen aufgrund ihrer hohen Aktivität, Selektivität und strukturellen Vielfalt Übergangsmetalloxide auf Basis von Molybdän und/oder Vanadium

einen besonderen Stellenwert. Dies führt dazu, dass sie derzeit zur großtechnischen Herstellung wichtiger Grund- und Zwischenprodukte eingesetzt werden, wie die folgende Tabelle bestätigt.

Tabelle 3-10: Industrielle Anwendungen von Übergangsmetallkatalysatoren speziell auf Molybdän- bzw. Vanadiumbasis. [Ert2008]

Katalysator	Industrielle Anwendung
$V_2O_5$ (+ $K_2S_2O_7$ )/ Träger	Kontaktverfahren zur Schwefelsäureherstellung
$V_2O_5/WO_3/TiO_2$	Selektive Reduktion von $NO_x$ mit $NH_3$
$V_2O_5$ (+ $P_2O_5$ )/ Träger	Selektive Oxidation: o-Xylol $\rightarrow$ Phthalsäure
$V_2O_5$ (+ $P_2O_5$ + $TiO_2$ )/ Träger	Selektive Oxidation: Butan/Buten $\rightarrow$ MSA
$V_2O_5$ (+ $MoO_3$ + Zusätze)/ Träger	Selektive Oxidation: Benzol $\rightarrow$ MSA
$V_2O_5$ (+ $SnO_2$ + Zusätze)/ Träger	Ammonoxidation: Propen $\rightarrow$ Acrylnitril
$MoO_3-Bi_2O_3$ (+ Zusätze)	(I) Oxidative Dehydrierung: Buten $\rightarrow$ Butadien
	(II) Ammonoxidation: Propen $\rightarrow$ Acrylnitril
	(III) Selektive Oxidation: Propen $\rightarrow$ Acrylsäure
$MoO_3-V_2O_5$ (+Zusätze)	Selektive Oxidation: Acrolein $\rightarrow$ Acrylsäure
$MoO_3-Fe_2O_3$	Formox-Prozess: Methanol $\rightarrow$ Formaldehyd

Heterogen katalysierte Oxidationen benötigen generell multifunktionale Systeme, die zum einen in der Lage sind das organische Molekül zu aktivieren sowie zum anderen den für die Reaktion notwendigen Sauerstoff bereitzustellen. Stammt dieser aus dem Festkörper, muss er zudem leicht regeneriert werden, indem die Reoxidation begünstigt wird.

Die Kombination mehrerer Oxide eröffnet demzufolge die Möglichkeit maßgeschneiderte Katalysatoren mit definierten Eigenschaften, funktionellen Gruppen und definierten Redox-eigenschaften herzustellen. So beeinflussen sich die Metalloxide gegenseitig und erlangen häufig durch die Ausbildung neuer Phasen spezifische, katalytische Eigenschaften, die von den spezifischen Charakteristika der Einzelmetalloxide deutlich abweichen. Allerdings erschwert die Kombination mehrerer Metalloxide Untersuchungen zum mechanistischen Verständnis sowie das Aufklären der am Katalysator ablaufenden Vorgänge. Bereits bei zwei



Metallen können zahlreiche Mischphasen auftreten, die in den meisten Fällen nicht vollständig charakterisiert sind. Diese können sich während der Reaktion wiederum umwandeln und neue Eigenschaften hervorrufen. Die Komplexität steigt folglich mit jeder zusätzlichen Metallkomponente an.

Das in dieser Arbeit untersuchte, für die Oxidation von Teercomponenten geeignete, quartäre Mischoxidsystem, welches u.a. auch großtechnisch für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt wird, besteht aus den Oxiden der Übergangsmetalle Molybdän, Vanadium und Wolfram.

Die Präparation übergangsmetallbasierter Mischoxide ist äußerst vielfältig und führt in Abhängigkeit der Syntheseroute zu Katalysatoren mit unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften und folglich stark abweichenden Charakteristika. Neben der Sprühtrocknungs- und der Hydrothermalsynthese ist die Trägerung eine industriell weit verbreitete Methode übergangsmetallbasierte Mischoxide herzustellen, vgl. Abbildung 3-10.

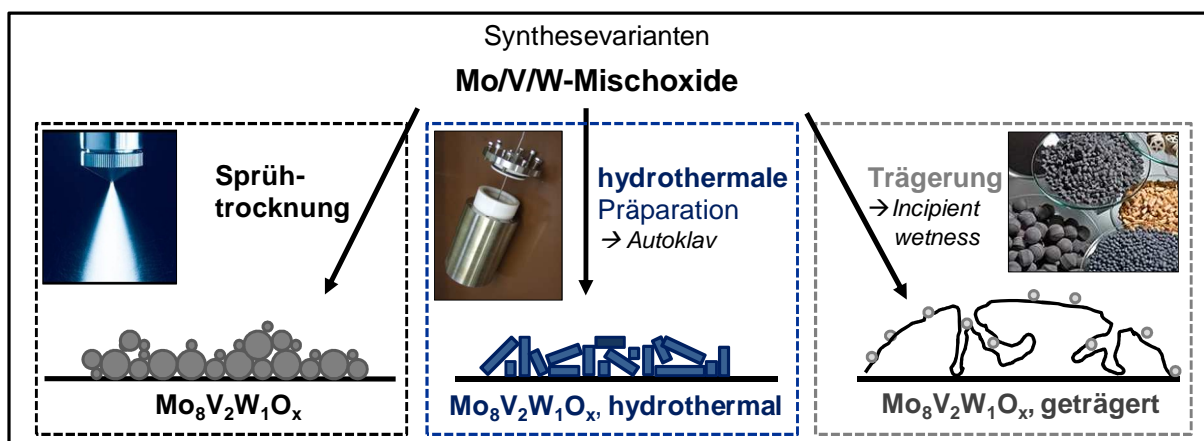


Abbildung 3-10: Präparationsmethoden zur Herstellung von Katalysatoren auf Mo/V/W-Basis.

### Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide

Die Vielzahl kommerziell erhältlicher Übergangsmetalloxidkatalysatoren auf Mo/V/W-Basis wird über eine nasschemische Route präpariert. Im Gegensatz zu klassischen Festkörperreaktionen und Kristallisationsprozessen führt die Sprühtrocknungssynthese zu deutlich aktiveren Katalysatoren. Auf diese Weise bilden sich überwiegend metastabile Phasen mit unterschiedlich amorph ausgeprägten Strukturanteilen aus, die selektiv und zugleich aktiv sind. [Kun2003]

Dabei zeigte sich, dass der Trocknungsschritt entscheidend für die Aktivität dieser Katalysatoren ist. Durch Sprühtrocknung, bei der der Trocknungsprozess viel schneller als der

Kristallisationsprozess abläuft ( $t_{\text{Trocknung}} \ll t_{\text{Kristallisation}}$ ), bilden sich röntgenamorphe Strukturen aus, die die Katalysatorperformance wesentlich beeinflussen, vgl. Abbildung 3-11 (A).

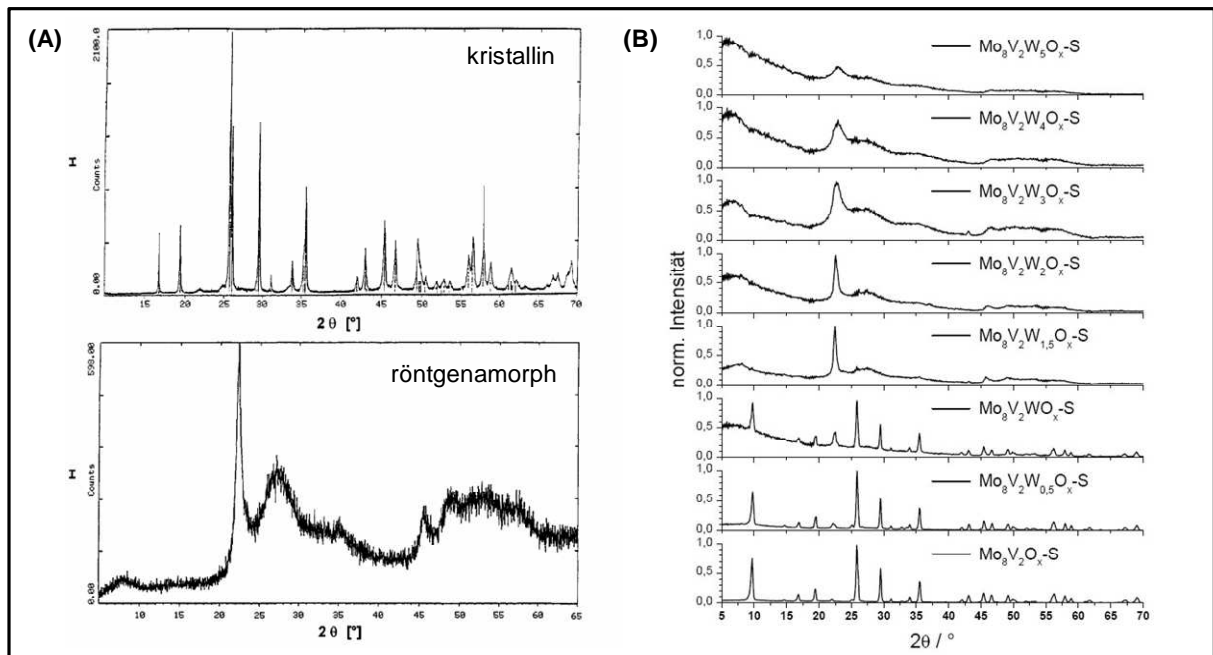


Abbildung 3-11: (A) Röntgendiffraktogramm zweier Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Mischoxide, hergestellt durch Kristallisation (oben) und Sprühtrocknung (unten), (B) Mischoxid-Diffraktogramme der sprühtrockneten W-Variationsreihe der Zusammensetzung Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>c</sub>O<sub>x</sub> ( $0 < c < 5$ ). [Her2007], [Kun2003]

Hauptanwendungsgebiet dieses sprühtrockneten Mischoxidkatalysators auf Mo/V/W-Basis ist derzeit die Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure mit der Folge, dass bereits eine Vielzahl von grundlegenden Untersuchungen (*ex situ* und *in situ* Messungen) durchgeführt wurden, um das mechanistische Verständnis der selektiven Oxidation an diesem Katalysatorsystem zu komplettieren.

Ausgehend von den reinen Oxiden konnte in vorherigen Arbeiten anhand dieser Reaktion gezeigt werden, dass V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aktiv aber unselektiv reagiert, MoO<sub>3</sub> eine geringe Aktivität aber eine hohe Selektivität aufweist und WO<sub>3</sub> nahezu inert ist. Erst die Mischoxide zeigen eine zufriedenstellende Performance [Kun2003]. Dabei stellte sich heraus, dass bei einem Molybdän zu Vanadium-Verhältnis von 4:1 bzw. 3:1 die beste katalytische Performance erzielt wird. [And1993], [Kam2007], [Kun2003]

Die katalytische Aktivität der molybdänbasierten Mischoxide wird dabei verschiedenen Phasen zugeschrieben. ANDURSHKEVICH *et al.* verbinden die Aktivität der Mo/V-Mischoxide mit einer Phase der Zusammensetzung Mo<sub>3</sub>VO<sub>11</sub>, die sich strukturell von Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> ableitet [And1997]. SCHLÖGL *et al.* gehen von einer Mo<sub>4</sub>VO<sub>14</sub> bzw. einer (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-Struktur, isotyp zu Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, aus. [Die2001], [Wer1997]

Der Wolframanteil im Katalysator hat lediglich eine strukturbildende Funktion. Ohne eine Dotierung würde die Kalzinierung eine Rekristallisation des sprühgetrockneten Precursors herbeiführen und den Anteil von hexagonalem  $\text{MoO}_3$  erhöhen. Wolfram verhindert bereits in geringen Mengen den Restrukturierungsprozess des röntgenamorphen Precursors und unterbindet ihn bei einem Anteil von  $c=1,5$  in der  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_c\text{O}_x$ -Matrix vollständig, wie die in Abbildung 3-11 (B) gezeigten Röntgendiffraktogramme einer W-Variationsreihe belegen [Kun2003].

### Hydrothermal synthetisierte Mo/V/W-Mischoxide

Als Hydrothermalsynthesen werden Reaktionen bezeichnet, die in wässrigem Medium oberhalb von  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , bei dem entsprechenden Dampfdruck des Wassers, in einem Autoklaven ablaufen. Der sich unter Hydrothermalbedingungen einstellende Druck wird dabei maßgeblich durch die Temperatur, die Füllhöhe und die Anwesenheit von Salzen beeinflusst [Yos2008]. Dabei nimmt das Lösungsmittel eine Schlüsselrolle ein, da es während der Synthese eine Vielzahl von Aufgaben übernehmen kann. Diese reichen von rein physikalischer Interaktion bis hin zu chemischer Wechselwirkung, wie die folgende Abbildung verdeutlicht.

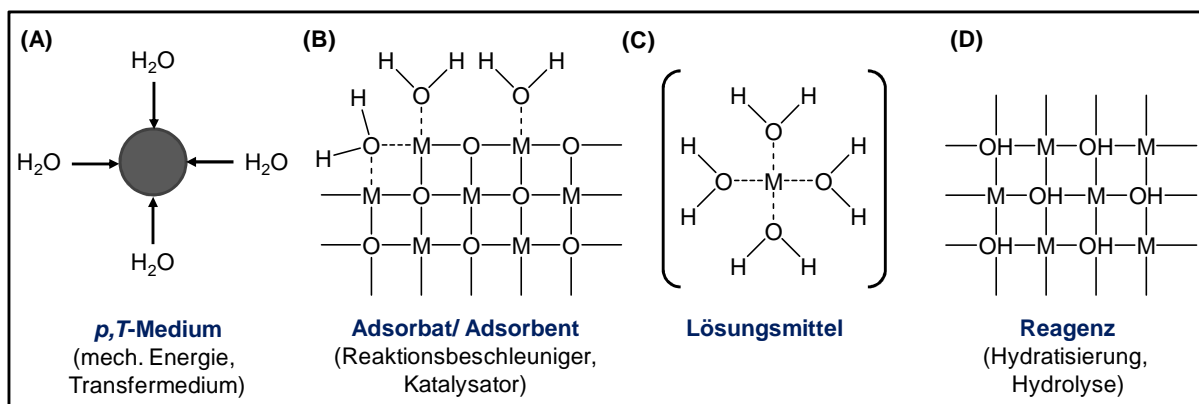


Abbildung 3-12: Wirkungsweise des Lösungsmittels auf die Feststoffsynthese unter hydrothermalen Bedingungen. [Yos2001]

Der hydrothermale Präparationsweg bietet im Vergleich zu klassischen Festkörpersynthesen, bspw. Chemical Vapor Deposition, Sol-Gel-Methoden, Plasmasynthesen, und Fällungsprozessen zusätzlich den Vorteil, dass die Synthese von komplexen Verbindungen mit definierten physiko-chemischen Eigenschaften deutlich erleichtert ist. Grund hierfür sind die niedrigen Synthesetemperaturen, weit unterhalb der Schmelzpunkte der Edukte. Durch die exakte Kontrolle von Temperatur, Druck und Reaktionsdauer führt dies zu besonders energieeffizienten Prozessen und gut regelbaren Prozessparametern. Auf diese Weise ist es möglich den Präparationsvorgang gezielt zu steuern, zu optimieren und maßgeschneiderte Feststoffe

zu synthetisieren. Die in Tabelle 3-11 gezeigte Gegenüberstellung einiger relevanter Prozessparameter unterschiedlicher Syntheseverfahren zur Herstellung heterogener Katalysatoren belegt die eben genannten Vorteile. [Pat2011], [Rab1985], [Som2000]

Tabelle 3-11: Gegenüberstellung wichtiger Prozessparameter klassischer Synthesemethoden für heterogene Katalysatoren. [Pat2011]

Parameter	Festkörperreaktionen	Fällung	Sol-Gel-Methode	Hydrothermal-synthese
Kosten	gering	moderat	hoch	moderat
Entwicklungsstand	kommerziell	kommerziell	R&D	R&D
Konsistenz der Zusammensetzung	schlecht	gut	ausgezeichnet	ausgezeichnet
Morphologische Kontrolle	schlecht	moderat	moderat	sehr gut
Reinheit / %	< 99,5	> 99,5	> 99,9	> 99,5
Kalzinierung	Ja	Ja	Ja	Nein

Tabelle 3-12 verdeutlicht die aktuelle Bedeutung und Anwendungsbreite der Hydrothermal-synthese im Bereich der Präparation oxidischer Aktivmaterialien anhand derzeitiger Forschungstätigkeiten. Die Gegenüberstellung zeigt, dass sich diese Präpartionsroute insbesondere zur Herstellung komplexer Strukturen (MOFs, Zeolithe) und Stoffe mit spezifischen Eigenschaften (magnetische Nanopartikel, Nanowires) eignet.

Tabelle 3-12: Neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der Hydrothermalsynthese oxidischer Materialien.

Schwerpunkt	Besonderheiten	Ref.
<b>Synthese von Nanopartikeln</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Generell: Synthese von nanostrukturierten Materialien (Nanorods, Nanowires)</li> <li>Nanostrukturierte Übergangsmetalloxide</li> <li>Magnetische Nanopartikel</li> <li>Morphologische Kontrolle von oxidischen Materialien</li> </ul>	[Rao2005] [Wan2006] [Wil2004] [Wang2006]
<b>Synthese von MOFs und Hybridmaterialien</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Entwicklung mikroporöser Feststoffe</li> <li>Templatsynthese anorganischer Materialien</li> </ul>	[Fer2001] [Rao2006]

---

## Hydrothermalsynthese von **Zeolithen**

- Nanozeolithe: Mechanismus und Anwendungen [Tos2005]

---

## Hydrothermale **Verfahrensentwicklung**

- Großtechnische Synthese von Nanopartikeln [Mas2004]
- Synthese metastabiler Materialien aufgrund einer "chimie douce" [Gop1995]

---

## ***In situ* Untersuchungen** hydrothormaler Reaktionen

- *In situ* Pulverdiffraktometrie [Wal2000]
  - *In situ* Untersuchungen zu Kristallisationsprozessen [Nor2006]
- 

In der Literatur wird diskutiert, dass Hydrothermalprozesse aufgrund der präparativen Kontrolle den benötigten Grad an Selektivität liefern, um Mischoxide auf Basis von Molybdän und Wolfram mit definierter Struktur zu synthetisieren.

Ein bereits intensiv untersuchter, auf hydrothermale Weise präparierter Mischoxidkatalysator mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{X}_c\text{Y}_d\text{O}_e$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{P}$ ) wird industriell für die katalytische Oxidation von Propan sowie für die Ammonoxidation zu Acrylnitril eingesetzt. Arbeiten auf diesem Gebiet stammen überwiegend von den Arbeitsgruppen um UEDA und BOTELLA. [Bot2004], [Bot2007], [Ueda1999], [Ueda2000], [Ueda2001], [Ueda2003], [Ueda2009] [Wat1999],

Im Verlauf der Präparation hydrothormaler Mischoxide werden zunächst Lösungen geeigneter Metallvorläuferverbindungen hergestellt. Als Precursoren kommen solche Verbindungen in Betracht, die beim Kalzinieren in Oxide bzw. Hydroxide umgewandelt werden können, oder die Oxide selbst. Häufig werden Ammonium- bzw. Säureprecursoren, Vanadiummetavanadat oder Oxalate verwendet.

Die sich daran anschließende Präparationroute erfolgt in der Regel nach einem vereinheitlichten Syntheseweg. Dazu wird die Precursorlösung zunächst für mehrere Stunden in einem Autoklaven mit Tefloninlet, der die Kontamination des Katalysators mit Fremdmetallionen verhindert, gerührt (175 °C, 48 h). Der dabei entstehende Feststoff wird abfiltriert und bei 600 °C für zwei Stunden unter Inertgasatmosphäre kalziniert. Der so erhaltene, oxidische Katalysator kann direkt getestet und die katalytische Performance unmittelbar bestimmt werden.

---

## Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

Im Vergleich zu Vollkatalysatoren besitzen geträgerte Oxide entscheidende Vorteile. Zum einen stellt der Träger aufgrund seiner spezifischen, strukturellen Eigenschaften eine hohe, für Reaktanden gut zugängliche Oberfläche bereit und verbessert gleichzeitig die thermische Stabilität. Ein weiterer Vorteil basiert auf den Veränderungen chemischer Oberflächeneigenschaften, ausgelöst durch die Anwesenheit eines hochdispersen Übergangsmetalloxids auf einem oxidischen Trägermaterial. Redox- und Säure-Base-Eigenschaften des geträgerten Katalysators unterscheiden sich in den meisten Fällen sowohl deutlich vom Aktivmaterial als auch vom Träger selbst, da das Trägermaterial die chemischen Eigenschaften der Oberfläche verändert und so den Reaktionsweg signifikant beeinflusst.

Das Trägermaterial ist die Basis für die optimale Dispersion der Aktivkomponente. Stoffeigenschaften, die diese charakteristische Eigenschaft geträgerter Mischoxide maßgeblich bestimmen, sind die Porosität, die spezifische Oberfläche sowie die chemischen Eigenschaften des Trägermaterials, insbesondere dessen Acidität und Basizität [Tho1996]. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass die Dispersion eines getragenen Oxids maßgeblich durch die Wechselwirkung mit dem Träger beeinflusst wird (SMSI: Strong Metal Support Interaction). Nur im Fall starker Wechselwirkungen wird die Ausbildung von Kristalliten verhindert. Vor allem die Oxide von Cr, Mo, W, V und Re geträgert auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie V und W geträgert auf  $\text{TiO}_2$  zeigen diese Tendenz. In den anderen Fällen werden dreidimensionale Kristallite gebildet, deren Eigenschaften denen ungetragener Volumenoxide ähneln.

Innerhalb der Gruppe geträgerter Übergangsmetalloxide nimmt Vanadium aufgrund seiner herausragenden Aktivität und Anwendungsvielfalt eine Sonderrolle ein und wird daher in vielen Publikationen als das "wichtigste Metall" im Bereich der Metalloxidkatalyse bezeichnet [Bal2001], [De01994], [Ert1997], [Hag1999], [Ras2000]. Die Bedeutung geträgerter Vanadiumkatalysatoren wird anhand der Auswertung bisheriger Veröffentlichungen im Bereich der Metallkatalyse belegt. In diesem Zusammenhang wurde die Verwendungshäufigkeit von Vanadium im Vergleich zu den anderen Metallen graphisch dokumentiert, vgl. Abbildung 3-13. [Wec2003]

Die Mehrzahl geträgerter Vanadiumkatalysatoren besteht aus einer, auf der Oberfläche eines oxidischen Trägermaterials ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$ ) aufgebracht, Vanadiumoxidschicht. Die katalytischen Eigenschaften dieser Systeme werden durch die Natur des oxidischen Trägers und der Beladung beeinflusst. Als Ursache für diese Beobachtungen wurde die Acidität der Trägeroberfläche identifiziert.

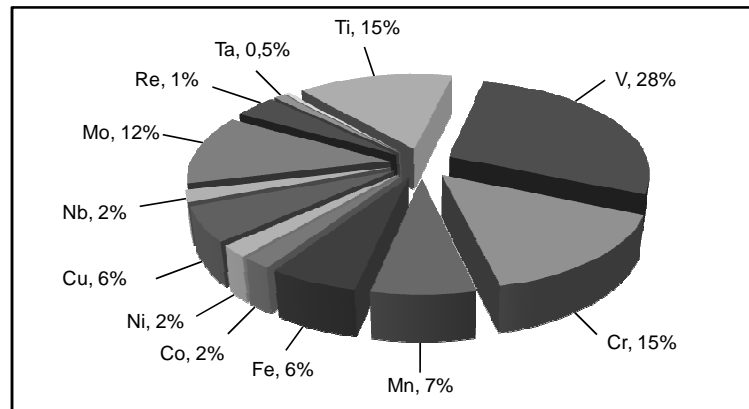


Abbildung 3-13: Veranschaulichung der Bedeutung von Vanadium im Bereich geträgerter Metalloxidkatalysatoren basierend auf der Auswertung von Literaturdaten. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Veröffentlichungen im Zeitraum von 1967-2000. [Wec2003]

Die meisten Trägermaterialien besitzen eine basische Oberfläche, die mit  $M-OH$ ,  $M-O-M$ ,  $M=O$  oder  $M-[ ]$  Funktionalitäten abschließt, wobei  $M-[ ]$  eine Sauerstofffehlstelle darstellt, vgl. Abbildung 3-13 (A) [Bus1989], [Jen1991], [Wac2005]. Acide Metalloxide wie das  $VO_x$  binden bevorzugt über basische Hydroxygruppen an die Oberfläche, vgl. Abbildung 3-14 (B). [Tur1992]

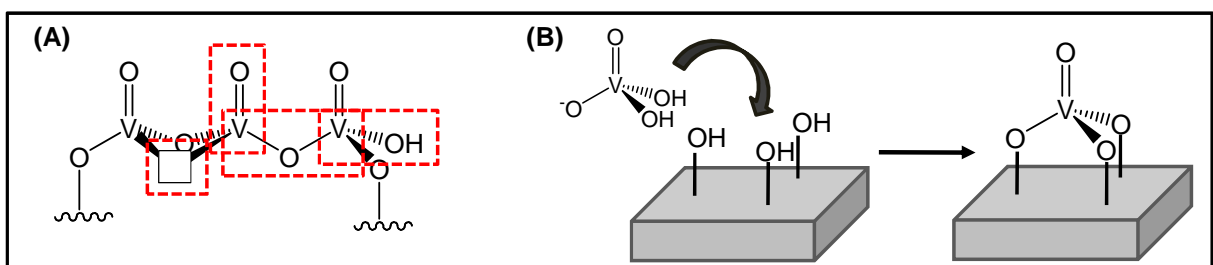


Abbildung 3-14: (A) Strukturelle Vielfalt der Vanadium-Sauerstoff Bindungen, die die katalytische Performance von Oxidationsreaktionen maßgeblich beeinflussen:  $V=O$ ,  $V-O-V$ ,  $V-O$ -Träger,  $V-OH$  und  $V-[ ]$  Bindungen, (B) Verankerung einer Vanadiumprecursorverbindung mit einer oxidischen Oberfläche infolge der Reaktion mit Hydroxylgruppen. [Jen1991], [Wac2005]

Auf Trägermaterialien wie  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$  und  $Ta_2O_5$  kann das acide Oxid eine Dispersion von 100 % erreichen. Für  $SiO_2$ -basierte Trägermaterialien liegt die Dispersion aufgrund des deutlich acideren Charakters der  $OH$ -Gruppen meist unter 100 % [Boe1991]. Dies hat zur Folge, dass die Bildung von polymeren  $(VO_3)_n$ -Einheiten und nanokristallinem  $V_2O_5$  bevorzugt wird, vgl. Tabelle 3-13 bzw. Abbildung 3-15.

Tabelle 3-13: Durch Raman-Spektroskopien nachgewiesene Vanadiumoxid-Spezies. Der isoelektrische Punkt (IEP) liefert Informationen über die Acidität/Basizität des Trägermaterials. Je niedriger der IEP desto basischer ist der Träger.

Trägermaterial	IEP	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V-Oxid Spezies
MgO	11	80	$\text{VO}_4$ , $\text{V}_2\text{O}_7$ , $(\text{VO}_3)_n$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8,9	180	$(\text{VO}_3)_n$
$\text{TiO}_2$	6,2	55	$(\text{VO}_3)_n$
$\text{ZrO}_2$	5,9	39	$\text{V}_2\text{O}_7$ , $(\text{VO}_3)_n$
$\text{SiO}_2$	3,9	300	$\text{V}_2\text{O}_5$ , kristallin

Die Acidität des Trägers beeinflusst somit sowohl die Verteilung als auch die geometrische Struktur des aktiven Vanadiumoxides und demzufolge ebenfalls die katalytischen Eigenschaften, d.h. Aktivität und Selektivität. Abbildung 3-15 verdeutlicht die strukturelle Vielfalt nachgewiesener, molekularer Konfigurationen geträgerter Vanadiumoxide. [Cot1980]

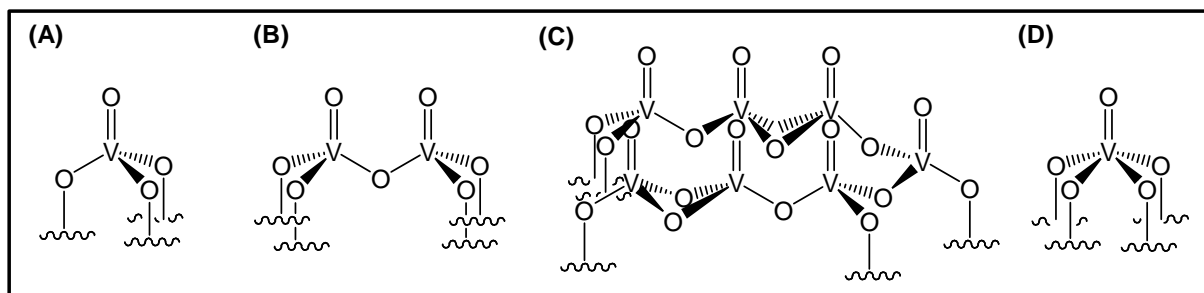


Abbildung 3-15: Mögliche molekulare Konfigurationen geträgerter Vanadiumoxide: (A) isoliertes Vanadiumoxid  $\text{VO}_4$ , (B) dimeres Vanadiumoxid ( $\text{V}_2\text{O}_7$ ), (C) zweidimensionale Vanadiumoxid-Ketten  $(\text{VO}_3)_n$ , (D)  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Kristallite. [Cot1980]

Ein weiteres Charakteristikum geträgerter Mischoxide, welches die Performance in Selektivreaktionen signifikant beeinflusst, ist die Beladung. In diesem Zusammenhang wird oft die Monolagenkonzentration thematisiert, da katalytische Reaktionen hauptsächlich an Monolagenspezies ablaufen. Für Trägerkatalysatoren bedeutet das, dass das Aktivmaterial, speziell Vanadiumoxid, möglichst die gesamte Trägeroberfläche bedecken sollte um auf diese Weise eine komplette Monolage auszubilden. Freie Plätze sind zu vermeiden, da sie die Totaloxidation begünstigen [Bon1997], [Wac1985]. Dies wird durch Beispiele aus der Literatur bestätigt, die dokumentieren, dass Aktivitäten und Selektivitäten bezüglich eines spezifischen Oxidationsproduktes bis zum Erreichen einer theoretisch Monolage häufig stark ansteigen. [Wac1985]

Beim Überschreiten der Monolagenkonzentration kommt es zur Ausbildung kristalliner Vanadiumoxidspezies. Im Bereich der Katalyse spielen diese nur eine untergeordnete Rolle,



---

sodass sich die Performance bei höherer Beladung nur noch geringfügig ändert. [Cen1996], [Bon1997], [Wac1985], [Wac1997]

In einem Übersichtsartikel von GRZYBOWSKA-ŚWIERKOSZ [Grz1997] werden die verschiedenen  $\text{VO}_x$ -Spezies vorgestellt, die sich abhängig vom Vanadiumgehalt auf einer Titandioxidoberfläche (Anatas) ausbilden, vgl. Abbildung 3-15. Bei einem Vanadiumgehalt von bis zu 10 % einer theoretischen Monolage liegen ausschließlich isolierte monomere Spezies ( $\text{V}=\text{O}$ ) vor. Mit steigendem Vanadiumgehalt nimmt ihre Anzahl zu, und es entstehen zusätzlich neue Vanadyl-Formen ( $=\text{VO}(\text{OH})$ ). Ab ca. 20 % einer theoretischen Monolage bilden sich polymere Spezies aus, deren Anzahl und Größe mit zunehmendem Vanadiumgehalt wächst. Ab einem Vanadiumgehalt, der einer theoretisch vollständigen Monolage entspricht, werden amorphe und kristalline Spezies beobachtet, welche auch unter dem Begriff „bulk“-Spezies zusammengefasst werden. [Mue2012]

Um die Menge an Vanadium abzuschätzen, die zur Bildung einer Monolage erforderlich ist, wird im Fall geträgerter Vanadiumkatalysatoren von einer homogenen Verteilung der Vanadium-Spezies auf dem Titandioxid ausgegangen und der Platzbedarf einer  $\text{VO}_{2,5}$ -Einheit, d.h. der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -„bulk“-Spezies, zugrunde gelegt [Roo1979]. Nach BOND [Bon1997] liegt der theoretische Wert für die Bildung einer Monolage bei 0,145 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  pro  $\text{m}^2$  Titandioxidoberfläche. Centi berechnet hingegen einen Wert von 0,1 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  pro  $\text{m}^2$  Titandioxidoberfläche, je nachdem ob monomere oder polymere  $\text{VO}_x$ -Spezies vorliegen. [Cen1996] NICKI *et al.* geht bei seinen Berechnungen davon aus, dass die theoretische Monolage von  $\text{VO}_x$  auf einem Träger ungefähr  $15 \mu\text{mol m}^{-2}$  beträgt, wenn die Oberflächendichte von Vanadium in einer Elementarzelle von kristallinem  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\Theta_{\text{V}_2\text{O}_5} = 0,219 \text{ nm}^2$ ) zugrunde gelegt wird. Für  $\text{WO}_x$  resultiert ein Wert von ca.  $11,7 \mu\text{mol m}^{-2}$  [Nic1993]. Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Abschätzung der Monolagenkonzentration auf der Aktivkomponente sowohl die Angaben von CENTI als auch von NICKI überprüft.

Geträgerte Mischoxide, die neben Vanadium noch ein weiteres Übergangsmetall enthalten, werden deutlich seltener eingesetzt und strukturelle Charakteristika sind folglich weniger untersucht. Hauptanwendungsgebiete ternärer, geträgerter Katalysatoren auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ -,  $\text{WO}_3$ - und/oder  $\text{MoO}_3$ -Basis sind aktuell:

- die katalytische Reduktion von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) mittels Ammoniak an geträgerten  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ -Oxiden auf  $\text{TiO}_2$ . [Ale1995], [Ale1996], [Che2009], [Naj2000]

- 
- die oxidative Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen an geträgerten  $V_2O_5/MoO_3$  Oxiden auf  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  oder  $Nb_2O_5$ . [Che2001], [Igl2005]

Geträgerte quartäre Mischoxide auf Basis von Molybdän, Vanadium und Wolfram sind in der Literatur ebenfalls wenig untersucht. Anhand der Oxidation von Propan an geträgerten Mo/V/W-Katalysatoren auf  $Al_2O_3$  konnte jedoch gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Wolfram sowohl die Stabilität als auch die Dispersität im Vergleich zu den bimetallischen, geträgerten System deutlich erhöht und zu deutlich aktiveren Katalysatoren führt. [Bet1996]

### 3.4 Untersuchungsmethoden

Die Eignung modifizierter Mischoxidkatalysatoren für die Entfernung von Teer durch selektive Oxidation wird im Rahmen von stationären und *transienten Messungen* unter Verwendung von *Teermodellkomponenten* untersucht. Die damit verbundenen Vor- und Nachteile sowie die sich daraus ableitenden Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

#### 3.4.1 Transiente Kinetik

In der heterogenen Katalyse beschreibt der Begriff der transienten Kinetik ein Analyseverfahren, bei dem ein System durch die Änderung einer oder mehrere Größen gestört wird. Die Antwort des Systems, d.h. dessen Relaxation in den neuen Zustand wird dabei mit Hilfe einer geeigneten Analysemethoden beobachtet. Transiente Versuchstechniken bilden somit das Gegenstück zu stationären Messungen, bei denen die Einstellung eines Gleichgewichts im Mittelpunkt der Untersuchung steht.

Temperaturprogrammierte Reaktionen, kurz TP-Reaktionen genannt, können durch die Art der angewandten Störgröße (bspw. Druck, Temperatur, Konzentration) und der Störfunktion (Sprung- bzw. Pulsfunktion oder konstante Änderung) voneinander abgegrenzt werden. Konzentrations- bzw. Druckänderungen lassen sich leicht durch Sprünge realisieren, während im Fall einer Temperaturänderung oft mit konstanten Heizraten gearbeitet wird. Das Prinzip eines transienten Experiments ist in Abbildung 3-16 schematisch skizziert.

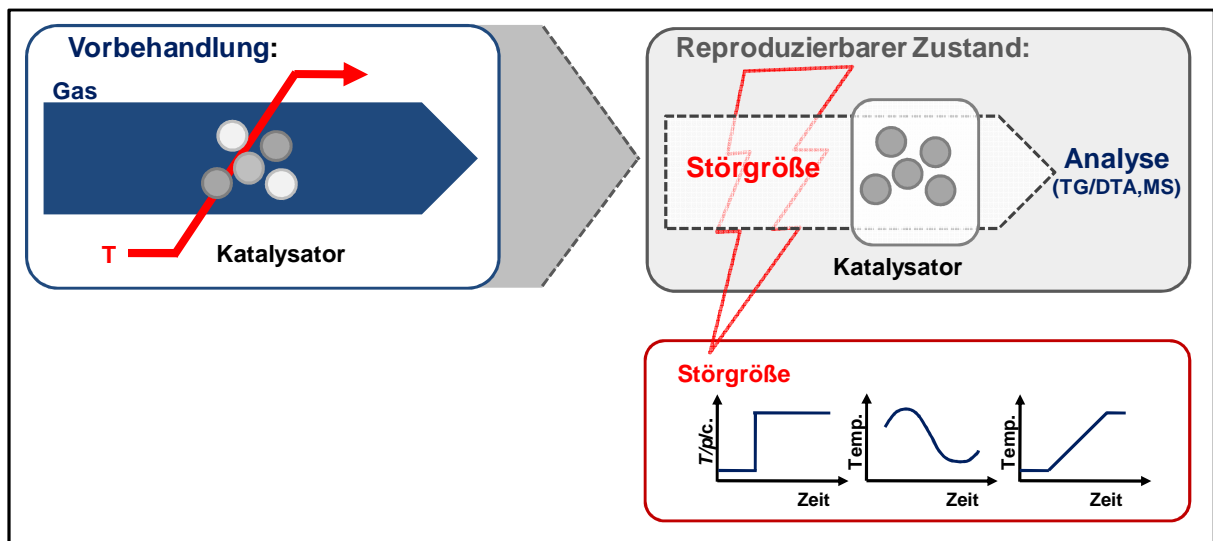


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der prinzipiellen Durchführung transientscher Experimente. Durch eine geeignete Vorbehandlung wird das Katalysatorsystem in einen reproduzierbaren Ausgangszustand versetzt, bevor eine Störgröße aufgebracht wird.

Durch eine geeignete Vorbehandlung wird der Katalysator zunächst in einen reproduzierbaren Ausgangszustand versetzt. Im Anschluss wird eine Störgröße,  $p$ -,  $T$ - oder  $c$ -Änderung, aufgebracht und die Reaktion des zu untersuchenden, katalytischen Systems auf diese Störung mit einer geeigneten Analysemethode detektiert.

Für die Realisierung solcher instationären Experimente wird daher eine Versuchsanordnung benötigt, die in der Lage ist konstante Massendurchflüsse mit variablen Zusammensetzungen zu dosieren, dem System eine Störung in Form von Konzentrationssprüngen oder konstanten Heizraten aufzuprägen und das Ausgangssignal ( $p$ -,  $T$ - oder  $c$ -Änderung) mit ausreichender Genauigkeit sowie mit hoher zeitlicher Auflösung zu analysieren. Als Messgröße dient häufig ein Masse- bzw. DTA-Signal oder die Reaktandenkonzentration selbst. Daneben bieten spektroskopische Methoden wie IR- und Ramanspektroskopie die Möglichkeit den Katalysator selbst *in situ* zu analysieren.

Neben diesen apparativen Voraussetzungen muss zusätzlich die Wahl adäquater Betriebsparameter berücksichtigt werden, damit unerwünschte Stoff- und Wärmetransporteffekte das Untersuchungsergebnis nicht verfälschen. Vor allem sind das Reaktordesign, die Probenmasse und Körnung, Heizrate, Druck sowie die Gasgeschwindigkeit bzw. -zusammensetzung gezielt zu optimieren um valide Messergebnisse zu erzielen.

Des Weiteren werden transiente Techniken durch die Art der Reaktionsgaszusammensetzung differenziert [Sch1990]. Wie aus Tabelle 3-14 hervorgeht, wird zwischen oxidativen, reduktiven, reaktiven und inerten Bedingungen unterschieden.

Tabelle 3-14: Einteilung transienter Experimente anhand ihrer Gaszusammensetzung und Störgröße. [Sch1990]

	Verwendete Gase	Temperatur- Programmiert	Konzentrations- Programmiert
Desorption	Inertgas	TPD	CPD
Reduktion	Reduktionsmittel	TPR	CPR
Oxidation	O <sub>2</sub>	TPO	CPO
Oberflächen (Surface) Reaktion	Reduktionsmittel / O <sub>2</sub>	TPSR	CPSR
Reaktion	Reduktionsmittel + O <sub>2</sub>	TP-Reaktion	CP-Reaktion

Stationäre bzw. transiente Versuchstechniken sind in der Katalyse vor allem für die Untersuchung kinetischer Fragestellungen von besonderer Bedeutung. Sie bieten Zugang zu Informationen, die aus stationären Experimenten nicht erhältlich sind, da Reaktionsschritte getrennt voneinander untersucht werden können, die unter stationären Bedingungen simultan ablaufen würden.

TP-Reaktionen sind zudem eine zeitsparende Methode um auf die Langzeitstabilität des Katalysators zu schließen. Anstatt den Katalysator über lange Zeit stationär zu fahren und eine Veränderung der Performance mit der Zeit zu bestimmen, wird die Temperatur in temperaturprogrammierten Experimenten kurzzeitig über die gängige Betriebstemperatur angehoben, so dass der Katalysator einem thermischen Stress ausgesetzt ist und die Desaktivierung kinetisch aktiviert wird. Die Wiederholung der TP-Reaktionen an derselben Katalysatorprobe gibt über den Vergleich der Performance in den aufeinanderfolgenden Zyklen Auskunft über die Katalysatorstabilität. Auf diese Weise unterstützen sie die Abschätzung kinetischer Parameter und sind durch die Zeitersparnis mit einem vereinfachten Katalysatorscreening, d.h. der Evaluierung des katalytischen Potentials für spätere stationäre Messungen, zu vergleichen.

Durch die Variation mehrere Versuchsparameter ( $T$ -/ $p$ -/ $c$ -Variation/ Reaktionsgaszusammensetzung/ Analytik) bieten transiente Reaktionstechniken daneben eine Vielzahl von experimentellen Möglichkeiten heterogene Katalysatoren umfangreich zu charakterisieren. Eine Zusammenfassung der Anwendungsbreite transienter Messmethoden verdeutlicht die in Tabelle 3-15 gezeigte Gegenüberstellung.

Tabelle 3-15: Zusammenfassung der aus TP-Reaktionen gewonnenen Informationen. [Bah1990], [Cve1972], [Fal1983], [Hur1982], [Lem1984]

<b>TPD, Temperatur-Programmierte Desorption</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adsorptionseigenschaften unterschiedlicher Materialien (Anzahl der Adsorptionsplätze und Bindungsstärke)</li> <li>• Oberflächenbasizität bzw. -acidität</li> <li>• Metалldispersion und Partikelgröße</li> <li>• Heterogenität der Oberfläche</li> <li>• Mechanismus und Kinetik der Desorption</li> </ul>
<b>TPR, Temperatur-Programmierte Reduktion</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Redoxeeigenschaften von Metallen und Metalloxiden</li> <li>• Oxidationszustände von Metallen und Metalloxiden</li> <li>• Wechselwirkung zwischen Metall und Träger</li> <li>• Mechanismus und Kinetik der Reduktion</li> </ul>
<b>TPO, Temperatur-Programmierte Oxidation</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Redoxeeigenschaften von Metallen und Metalloxiden</li> <li>• Bestimmung der zur Desaktivierung geführten Koksmenge auf einem Katalysator</li> <li>• Mechanismus und Kinetik der Oxidation</li> </ul>
<b>TP-Reaktion, Temperatur-Programmierte Reaktion</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufklärung des Reaktionsmechanismus</li> <li>• Desaktivierungsverhalten und Langzeitstabilität</li> </ul>

### 3.4.2 Modellsysteme für Realteer

Der bei der Vergasung von Biomasse gebildete Teer ist äußerst komplex zusammengesetzt und enthält in Abhängigkeit des Ausgangsmaterials und der Prozessbedingungen verschiedenste, organische Substanzen, vgl. Abschnitt 3.2.1. Daher ist es außerordentlich schwierig anhand eines Realgases die Eignung eines bestimmten Katalysatorsystems hinsichtlich seiner Oxidationsfähigkeit von Teersubstanzen zu beurteilen. Vor allem die umfangreiche Quantifizierung aller potentiell auftretender Intermediate ist kaum zu bewerkstelligen, sodass es generell schwierig ist Aussagen über den Reaktionsverlauf zu treffen.

Zudem kann das Rohgas nur am Erzeugerort, d.h. dem Vergaser selbst, als Ausgangssubstanz genutzt werden. Daher ist es zweckmäßig zunächst Untersuchungen an einzelnen Teer- bzw. Synthesegaskomponente durchzuführen und so die Eignung einzelner, katalytisch aktiver Systeme zu prüfen.

Der Einsatz von Teermodellkomponenten ist in der Literatur weit verbreitet. Die Verwendung einfacher Molekülen, wie bspw. Toluol [Col2001, Swi2007], Naphthalin [Dev2005], [Gar1990], Phenol [Rub2008, Bre1998], Benzol [Sim1999, Sim1997], Cyclohexan [Tar1997] oder n-Heptan [Tar1996], hat den Vorteil, dass ein homogenes Ausgangsmaterial die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Experimente sicherstellt, die Handhabung in Laborapparaturen vereinfacht und die exakte Quantifizierung aller potentieller Intermediate garantiert. Folglich trägt die Verwendung von Modellsubstanzen entscheidend zum erweiterten Verständnis des Abbaumechanismus von Teerkomponenten bei. Des Weiteren besteht mit dieser Vorgehensweise die Möglichkeit die Wirkungsweise und Aktivität verschiedener Katalysatoren zu analysieren und einen potentiellen Einfluss der Synthesegasbestandteile auf den Verlauf der Teeroxidation zu bestimmen. Weiterhin wird eine Überlagerung von parallel ablaufenden Reaktionen, bspw. der Wassergas-Shift-Reaktion, ausgeschlossen.

In der Literatur verwendete Teermodellkomponenten können aufgrund ihres Siedepunktes [Kur1989], ihres Vorkommens im Realgas [Rub2004] oder ihrer Entstehung bei der Vergasung in unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Eine typische Teermodellzusammensetzung, die dazu dient potentielle Teermodellsubstanzen zu identifizieren, ist in Tabelle 3-16 beschrieben.

Tabelle 3-16: Typische Zusammensetzung von Teer, wie er bei der Vergasung von Bioamasse entsteht. [Rub2004]

Teerkomponente	Anteil in wt-%
Benzol	37
Toluol	14
Weitere 1-Ring Aromaten	13
Naphthalin	10
Weitere 2-Ring Aromaten	7
Heterocyclische Verbindungen	6
Phenolische Verbindungen	5
3-Ring Aromaten	4
4-Ring Aromaten	1
Weitere	1

## 4 Experimenteller Teil

Die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Apparaturen ist Gegenstand dieses Kapitels. In diesem Zusammenhang werden die Anlagen für die Katalysatorpräparation (Sprühtrocknungsapparatur, Kalzinierofen, Hydrothermalreaktor), die Charakterisierung (ICP/OES- bzw. BET-Messungen, Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie) sowie für kinetische Untersuchungen (TG/DTA-Apparatur, Strömungsrohrreaktor) beschrieben und die Versuchsdurchführung erläutert.

### 4.1 Apparaturen zur Katalysatorpräparation

#### 4.1.1 Sprühtrocknung

Ziel der Sprühtrocknung ist die Erzeugung eines hochdispersen Pulvers aus einer zuvor hergestellten Precursorlösung durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels. Das Fließbild der Versuchsaufbaus sowie ein Foto der Sprühtrocknungsapparatur ist in Abbildung 4-1 gezeigt.

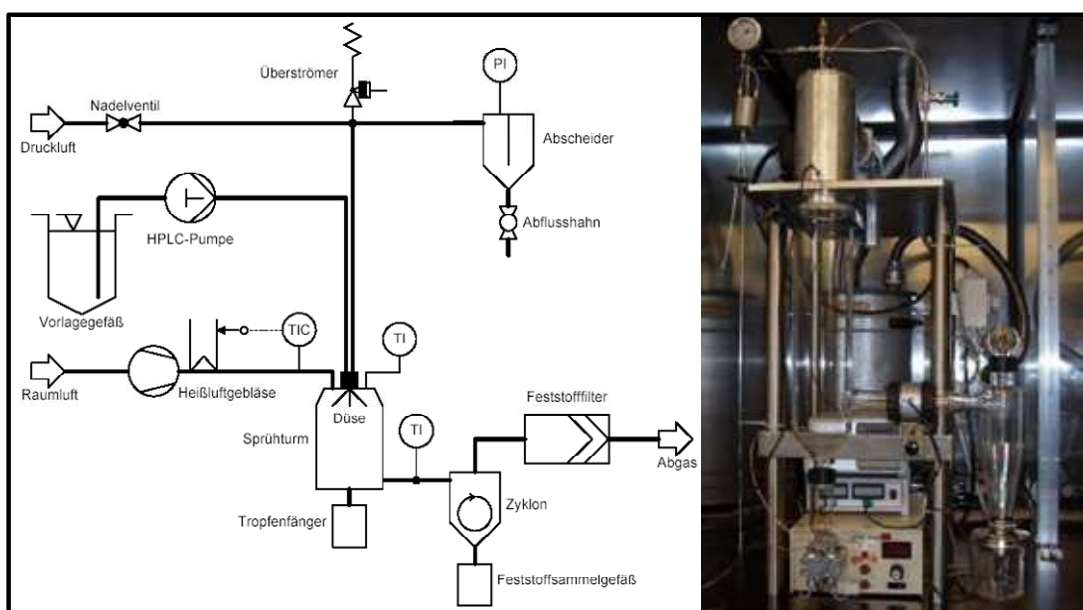


Abbildung 4-1: Fließbild (links) und Foto (rechts) der Sprühtrocknungsanlage. [Kun2003].

Über eine HPLC-Pumpe wird die zu trocknende Lösung mit einem definierten Volumenstrom ( $\dot{V} = 12 \text{ ml min}^{-1}$ ) in die Zerstäubereinheit der Sprühtrocknung gefördert. Das Versprühen der Lösung erfolgt mit Hilfe einer Zweistoffdüse. Dabei wird Flüssigkeit mit einem Druckluftstrom ( $p = 6 \text{ bar}$ ) vereinigt und tritt als Aerosol in den Sprühturm aus. Die Druckluft stammt aus

dem Hausnetz und kann über ein Nadelventil auf Werte zwischen 0 und 7 bar eingestellt werden.

Das Aerosol wird im Trockenturm durch einen 275 °C heißen Trockenluftstrom getrocknet, der durch ein Heißluftgebläse (Fa. Leister, Typ Vulcan-„E“) wird. Mit Hilfe eines Temperaturreglers (Fa. Omron, Typ E5AX-T-Controller) und einem dazugehörigen Thermoelement wird die Temperatur geregelt.

Der gelbe, pulverförmige Feststoff wird in einem Zyklon abgeschieden und in einem Auffangbehälter gesammelt. Die Abluft wird mittels Feststofffilter gereinigt und anschließend ins Abgas geleitet. Um den Austritt von Feinstäuben in die Raumluft zu unterbinden, ist die Anlage in einem mobilen Abzug untergebracht.

#### 4.1.2 Kalzinierofen

Um die Anforderungen gradientenfreier Bedingungen (bzgl. Temperatur und Gaszusammensetzung) bei der thermischen Nachbehandlung der Katalysatoren über die gesamte Festkörperschüttung zu realisieren, wird die Kalzinierung der Precursoren in einer im Arbeitskreis konstruierten Kalzinierstation (Muffelofen, Fa. Heraeus) durchgeführt. Die zu kalzinierende Probe befindet sich dabei in einem drehbaren Innenrohr aus Quarzglas und wird von einem Mantelrohr, ebenfalls aus Quarzglas, umhüllt.

Im Rahmen der thermischen Nachbehandlung wird der Katalysator in das bauchige Ende des Innenrohres eingefüllt und mit Quarzwolle fixiert. Dieses ist an beiden Seiten geöffnet und kann entsprechend der in Abbildung 4-2 gezeigten Skizze von der Motorseite her mit verschiedenen Gasen durchströmt werden.

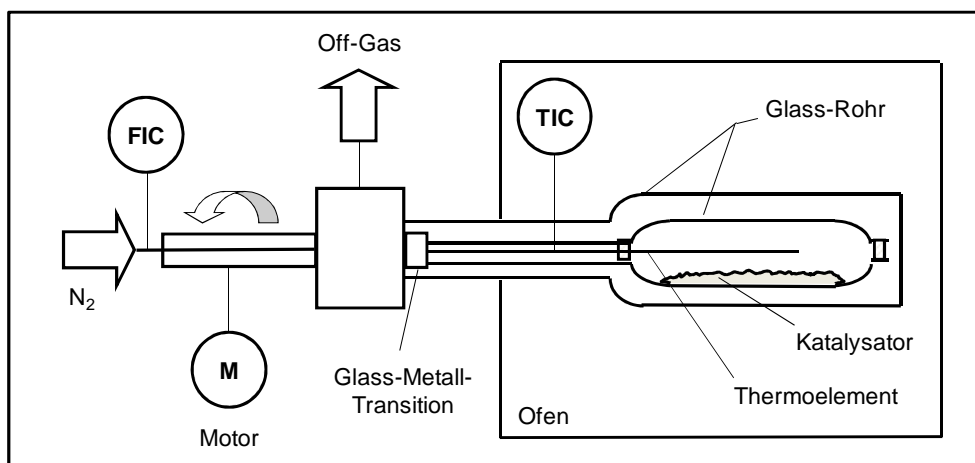


Abbildung 4-2: Fließbild des Kalzinierofens [Kun2003].



Über eine gasdichte Glas-Metall-Verschraubung ist das Glasrohr mit einem Schneckenmotor (Fa. Faulhaber) verbunden, der sich mit konstanter Rotationsgeschwindigkeit um seine eigene Achse dreht. Der kontinuierliche Gasstrom wird mit Hilfe von Schwebekörperdurchflussmessern eingestellt und strömt durch das Innenrohr zur Probe. Die während des Kalziniervorgangs freigesetzten Gase werden über das Außenrohr abgeführt und ins Abgas geleitet. Zusätzlich ragt ein Cr/Ni-Thermoelement in die Katalysatorschüttung, das die Temperatur über einen Eurothermregler regelt.

#### 4.1.3 Hydrothermalreaktor

Für die Präparation hydrothormaler Katalysatoren wird der in Abbildung 4-3 dargestellte Autoklav eingesetzt.

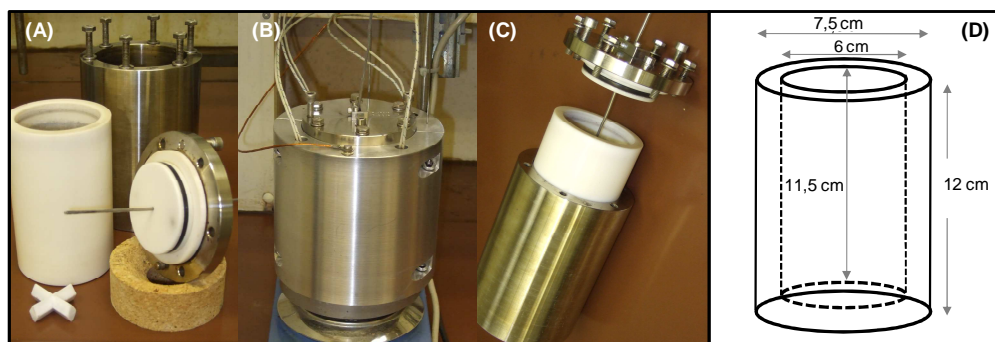


Abbildung 4-3: Bilder und schematische Skizze des Hydrothermalreaktors. Darstellung des Metallautoklaven inkl. Verschraubungen, Beheizungssystem und Thermoelementen (A) und (B), Tefloninlet (C) sowie schematische Skizze der Reaktorgeometrie (D).

Der Reaktor selbst ist aus Teflon gefertigt und befindet sich als herausnehmbarer Einsatz in einem Metallblock, vgl. Abbildung 4-3 (C). Der Reaktor ist 120 mm lang und hat einen Außendurchmesser von 75 mm (Innendurchmesser 60 mm). Die Wand und der Boden sind ca. 7,5 bzw. 5,0 mm stark. Das Reaktionsvolumen beträgt folglich ca. 0,325 Liter.

Die Temperierung des Reaktors erfolgt mit Hilfe von vier Heizpatronen, die im Außenmantel fixiert sind, vgl. Abbildung 4-3 (A) und (B). Zudem werden drei weitere Thermoelemente zur Kontrolle der Temperaturen eingesetzt. Zwei von ihnen sind im Außenmantel des Metallautoklaven befestigt. Das letzte ragt direkt in den Reaktor und erfasst auf diese Weise die Temperatur des Reaktionsgemisches.

Die Steuerung und Überwachung des Temperaturprogramms erfolgt über einen programmierbaren Prozessregler (Fa. CAL Control Ltd, Typ CAL 9500 P). Die Temperatur des Autoklavenmantels wird mit Hilfe der oben erwähnten Thermoelemente gemessen und kontinuierlich die Temperaturdifferenz zwischen IST- und SOLL-Wert bestimmt. Aus Sicher-

---

heitsgründen darf diese 10 K nicht überschreiten. Bei höheren Temperaturdifferenzen findet eine Sicherheitsabschaltung statt.

Zur Präparation hydrothermalen Katalysatoren wird die zuvor hergestellte Precursorlösung in den Autoklaven gefüllt, der Deckel mit Hilfe von sechs Metallschrauben verschlossen und das Temperaturprogramm gestartet, vgl. Abbildung 4-3 (A).

## **4.2 Anlagen zur Katalysatorcharakterisierung**

### **4.2.1 BET-Messung**

Die BET-Messungen, benannt nach Brunauer, Emmet und Teller, dienen der Ermittlung der absoluten ( $\text{m}^2$ ) und der spezifischen Oberfläche ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) eines Festkörpers. Grundlage der Bestimmung ist die Annahme, dass Gasmoleküle unter Freisetzung der Adsorptionswärme die Oberfläche zunächst monomolekular bedecken. Die Menge an adsorbiertem Gas ist proportional zu dieser. Durch kontrollierte Desorption wird die Adsorptions-Desorptions-Isotherme erfasst und anhand ihres Verlaufs die spezifische Oberfläche von porösen Feststoffen bestimmt.

Die BET-Messungen werden in einer Apparatur der Fa. Quantachrome, Modell Autosorb-3B durchgeführt. Dazu wird die Probe zunächst bei  $200^\circ\text{C}$  für 24 h evakuiert und anschließend mit Helium gespült. Im Anschluss erfolgt die Stickstoffadsorption bei  $-196^\circ\text{C}$  und 1,5 mbar. Die Datenerfassung und -auswertung erfolgt automatisch nach einem volumetrisch-statistischen Messprinzip.

### **4.2.2 ICP-OES**

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (kurz: ICP-OES) ermöglicht die quantitative Analyse einer flüssigen Probe. Die Probe wird in ein heißes Plasma zerstäubt und dadurch ionisiert. Ein Teil der Atome wird auf diese Weise thermisch angeregt. Bei Rückkehr in einen niederenergetischen Zustand erfolgt die Emission elementcharakteristischer, elektromagnetischer Strahlung. Anhand der Detektion von Intensität und Wellenlänge lässt sich die Zusammensetzung der Probe bestimmen.

### **4.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie**

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist ein Standardverfahren zur strukturellen Charakterisierung von Festkörpern. Dabei wird monochromatische Röntgenstrahlung an den

---

Elektronenhüllen der bestrahlten Atome gebeugt. Da die gebeugten Wellen konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren, entsteht auf diese Art ein für den Festkörper charakteristisches Beugungsmuster. Rückwirkend kann aus der Lage und den Intensitäten der Reflexe Rückschlüsse auf die Struktur der Probe gezogen werden.

XRD-Messungen werden an Geräten der Fa. Stoe & Cie (Typ: StadiP) auf einem ebenen Probenträger in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dabei wird entweder monochromatische Ge[111] - Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ , Detektor Dectris Mythen 1K bzw. kleiner ortsempfindlicher Detektor) oder monochromatische Ge[111]-Mo<sub>Kα1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ , kleiner ortsempfindlicher Detektor) verwendet.

#### 4.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop basiert auf der Abtastung der Probenoberfläche mittels eines gebündelten Primärelektronenstrahls. Für die Bilddarstellung werden dabei zwei Prozesse genutzt. Zum einen werden die Sekundärelektronen (SE) detektiert, die durch elastische Streuprozesse von Atomen in Oberflächennähe emittiert werden. Sie dienen der Abbildung der Topographie. Die aus tieferen Regionen der Probe reflektierten Elektronen (back-scattered electrons, kurz: BSE) liefern über den Elementkontrast Information zur Elementverteilung. Da schwere Atome eine stärkere Rückstreuung verursachen, kann aufgrund von Intensitätsunterschieden der BSE zwischen leichten und schweren Elementen unterschieden werden.

Zudem bietet die energiedisperive Röntgenanalyse (kurz: EDX) die Möglichkeit einen kleinen Probenbereich quantitativ zu analysieren. Die Methode beruht darauf, dass durch den Primärelektronenstrahl kernnahe Elektronen herausgeschlagen werden. Die entstandene Lücke wird mit Elektronen aus höherenergetischen Orbitalen aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energiedifferenz wird in Form eines atomcharakteristischen Röntgenquants emittiert und detektiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen wurden an einem Gerät der Fa. Zeiss, TYP DSM 962, angefertigt. Dieses Gerät verfügt zur Oberflächenabbildung sowohl über einen SE- als auch einen BSE-Detektor sowie einen EDX-Detektor zur Elementanalyse. Alle Aufnahmen erfolgen bei einer Spannung von 30 kV, einem Kathodenstrom von 70 mA und einem Arbeitsabstand von 20 mm.

Für die Durchführung der hochauflösenden REM-Aufnahmen wurde ein Gerät der Fa. Philipps, Modell: XL 30 FEG, verwendet. Bei einer Spannung von 20 kV können Auflösungen von bis zu 1 nm realisiert werden.

### 4.3 TG/DTA-Versuchsstand

Thermische Analysen werden an einem TG/DTA-Versuchsstand mit angeschlossenem Massenspektrometer (Typ OmniStar, Fa. Pfeiffer Vacuum) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ermöglicht eine simultane TG/DTA-Messungen des Katalysators und die *in situ* Analyse der Gasphasenzusammensetzung. Diese Kombination erlaubt die Durchführung transienter Untersuchungsmethoden, z. B. TP- und CP-Techniken, die eine direkte Verknüpfung der Vorgänge am Katalysator (Thermogramme) mit dem Produktspektrum in der Gasphase (zeitaufgelöstes bzw. temperaturkorreliertes Massenspektrum) herstellen.

Eine Skizze des TG/DTA-Versuchsstandes ist in Abbildung 4-4 gezeigt; ein detaillierteres Fließbild der Messstation ist im Anhang dargestellt, vgl. Abbildung 10-1.

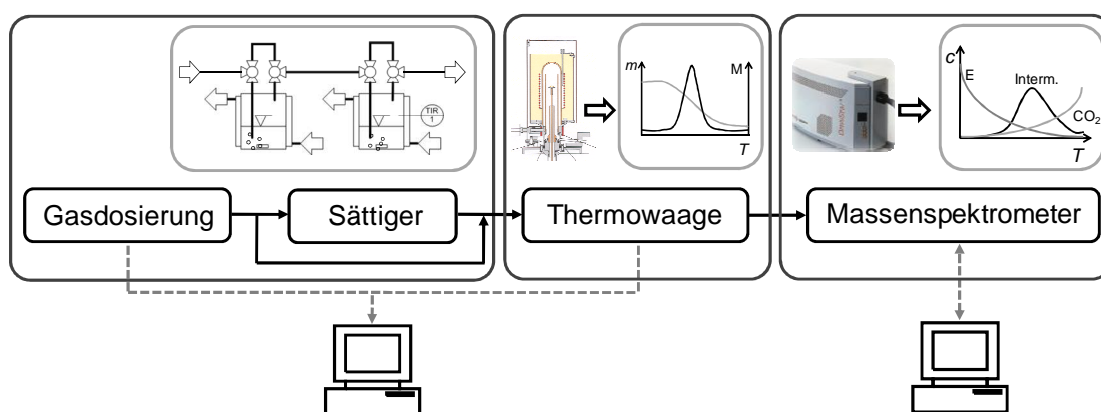


Abbildung 4-4: Skizze der modular aufgebauten TG/DTA-Versuchsstation bestehend aus Gasversorgung, Mikrowaage und Analytik.

Die Apparatur setzt sich aus einer Gasversorgung, einem entsprechenden Sättigersystem zum Eindosieren von Flüssigkeiten, und einer Mikrowaage, die den analytischen Teil der Versuchsaapparatur bildet, zusammen. Der die Thermowaage durchströmende Gasstrom kann im Anschluss über ein T-Stück und eine Edelstahlkapillare zum Massenspektrometer geleitet und so die Gasphasenzusammensetzung bestimmt werden.

Die Steuerung der Thermowaage und des Massenspektrometers sowie die Aufzeichnung der gesamten Messwerte erfolgt mit Hilfe spezieller Software PROTEUS für den Betrieb der Thermowaage und QUADSTAR für die Bedienung des Massenspektrometers. An einem zusätzlichen Computer werden durch die Laborautomatisierungssoftware LABVIEW die MFCs gesteuert und der Versuchsablauf automatisiert.

---

#### 4.3.1 Die Gasversorgung und das Sättigersystem

Die Versorgung der Anlage mit Gasen (Argon, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid) erfolgt über vor Ort angeschlossene Gasflaschen. Die Gase passieren zunächst Leitungsdruckminderer, die den Flaschendruck reduzieren und Gasschwankungen verhindern. Die exakte Einstellung der Volumenströme an der Entnahmestation erfolgt über elektronisch geregelte Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst, die zudem einen schnellen Wechsel der Gaszusammensetzung sicherstellen. Zum Schutz der Massendurchflussregler werden Metallfilter mit einer Porenweite von  $2\text{ }\mu\text{m}$  der Firma Swagelok eingesetzt.

Die Gasdosiereinheit ermöglicht die parallele Dosierung von Sauerstoff und Wasserstoff zu einem Inertgasstrom. Zwei weitere Anschlüsse sind variabel belegbar und werden im Rahmen dieser Arbeit zur Versorgung der Anlage mit Kohlenmonoxid verwendet.

Neben der Dosierung reiner Gase besteht die Möglichkeit über Sättigersysteme flüssige und feste Komponenten hinzuzudosieren. Insgesamt stehen drei Sättigerpaare zur Verfügung, da pro Komponente ein zweistufiges System benötigt wird. Eine detaillierte Beschreibung dieser Baugruppe erfolgt in Abschnitt 4.4.2.

#### 4.3.2 Thermowaage

Für die simultane Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse wird ein Gerät der Firma Netzsch (Typ STA 449 C JUPITER) verwendet. Der vertikale Aufbau mit oberhalbiger Probenanordnung gewährleistet einen optimalen Schutz der darunter liegenden Ultramikrowaage.

Im gesamten Temperaturbereich sind Messungen in verschiedenen statischen oder dynamischen Gasatmosphären möglich. Der vakuumdichte Aufbau des Systems erlaubt zudem die Durchführung von quantitativen Messungen in hochreinen Gasatmosphären sowie unter Vakuum ( $10^{-4}$  bar). Eine schematische Zeichnung der Thermowaage ist in Abbildung 4-5 gezeigt.

Über eine  $1/8''$ -Leitung werden die Reaktionsgase im Trägergasstrom in den Ofenraum geleitet. Sie strömen an der äußeren Begrenzung der kuppelförmigen Ofenwand entlang und von der Oberseite kommend, über den vertikal angeordneten Probenträger.

Das Probenträgersystem besteht aus zwei Tiegel (Probe und Referenz), die auf zwei senkrecht angeordneten Halterungen mit integriertem Thermoelement gesteckt werden. Diese sind direkt mit der Messelektronik der Mikrowaage verbunden. Durch Funktionstasten an der Vorderseite der TG/DTA-Apparatur kann der Probenraum über eine Hubvorrichtung in vertikale Richtung geöffnet und die Messtöpfe gewechselt werden.

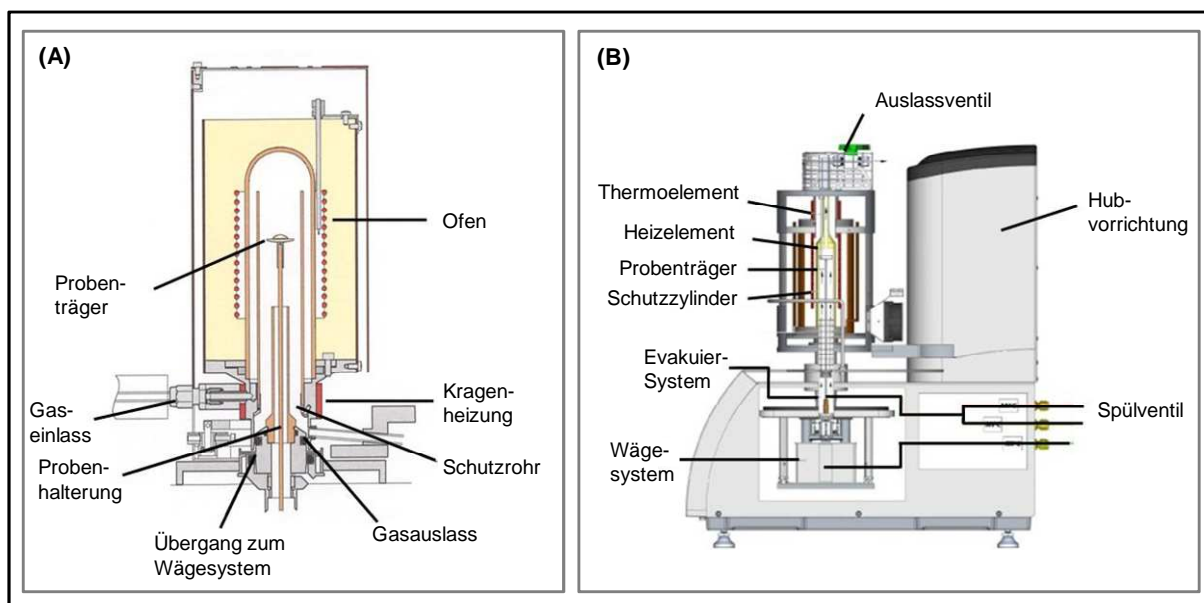


Abbildung 4-5: Schnittzeichnung der Bauteile der Thermowaage: Ofenraum inkl. Wägesystem (A), Gesamtübersicht (B).

Der sensible Elektronikraum ist von einem Kühlmantel umgeben, der mit Hilfe eines Umwälzthermostaten auf 30 °C temperiert wird. Auf diese Weise werden Massendrifts aufgrund auftretender Temperaturschwankungen vermieden.

Das Probenträgersystem wird zusätzlich durch ein Schutzrohr aus Aluminiumoxid vor äußeren Einflüssen und stark verschmutzenden Proben geschützt sowie mechanisch stabilisiert. Dieses wird kontinuierlich mit Schutzgas gespült und soll so die Beschädigung der Messelektronik durch Verunreinigungen bzw. die Störung der Messung durch Gasschwankungen verhindern. Der Gesamtgasstrom verlässt den Messraum über den Gasauslass an der Unterseite des Ofens und wird über eine beheizte 1/8“-Leitung zum Massenspektrometer geleitet.

Der untere Teil der Mikrowaage sowie der Gaseinlass werden durch die Kragenheizung zusätzlich beheizt, die auf diese Weise die Kondensation hochsiedender Substanzen am Ofenausgang verhindert und eine genaue Gasanalytik sicherstellt.

#### 4.3.3 Versuchsdurchführung am TG/DTA-Versuchsstand

Am TG/DTA-Versuchsstand wird im Rahmen von thermischen Analysen die katalytische Aktivität und die Stabilität der zu testenden Mischoxid-Katalysatoren bestimmt. Die Kopplung von Thermowaage und Massenspektrometer ermöglicht es zudem Edukte und Produkte zeitnah zu erfassen und nach vorangegangener Kalibrierung exakt zu quantifizieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an der TG/DTA folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Bestimmung der katalytischen Aktivität bzgl. der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub>, sowie der Teermodellkomponenten Benzol im Rahmen von TP-Reduktionen.
- Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens modifizierter Mischoxide durch TP-Desorptionsexperimente unter Inertgasatmosphäre.

TP-Reduktionen werden in zyklischer Fahrweise durchgeführt. Dabei wechseln sich isotherme Oxidationsphasen mit transienten Abschnitten ab. In Abbildung 4-6 ist der Verlauf eines TP-Reduktionsexperiments zur Bestimmung der Aktivität schematisch veranschaulicht. Für diese Versuche werden jeweils 50 mg eines bereits eingefahrenen Katalysators in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt.

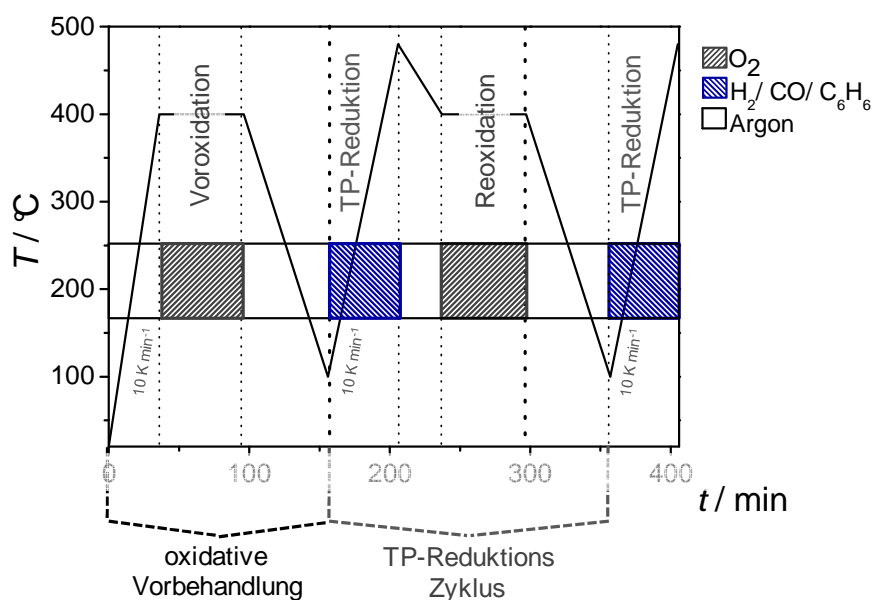


Abbildung 4-6: Schematischer Ablauf eines TP-Experiments an dem TG/DTA-Versuchsstand: 2 TP-Reduktionszyklen.

Um die Probe in einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu versetzen wird das Reaktionssystem einer oxidativen Vorbehandlung unterworfen. Dabei wird die Probe im Argonstrom auf 400 °C erhitzt und anschließend eine Stunde lang unter 5 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff oxidiert. Der Abkühlung unter Inertgas auf ca. 100 °C schließt sich eine zehnminütige Einlaufphase an, in der der Reaktor bereits mit den Reduktionsgasen CO, H<sub>2</sub> oder Benzol, gespült wird. Diesem Schritt folgt die temperaturprogrammierte Reduktion. Dabei wird das Katalysatorsystem mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  unter reduzierender Gasatmosphäre auf eine Endtemperatur von 500 °C aufgeheizt. Vor der anschließenden Reoxidation wird der Katalysator unter Inertgasatmosphäre innerhalb von 15 min auf 400 °C abgekühlt und anschließend mit 5 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff im Trägergasstrom über einen Zeitraum von 60 min reoxidiert.

Die eben genannten Schritte entsprechen einem TP-Reduktionszyklus inklusiver Voroxidation. Insgesamt werden im Rahmen eines typischen Versuchsprogramms in einer TG/DTA-Apparatur zwei TP-Reduktionszyklen durchgeführt. Die Reaktions- bzw. Desorptionsprodukte werden mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert sowie die temperaturabhängige Massenabnahme des Katalysators während der TP-Reduktion mit der TG/DTA verfolgt und aufgezeichnet. Für die Versuchsauswertung wird der erste TP-Reaktionszyklus herangezogen.

Um die Stabilität der modifizierten Mischoxide zu bestimmen, werden 50 mg Katalysator in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt und das in Abbildung 4-7 gezeigte Temperaturprogramm ausgeführt.

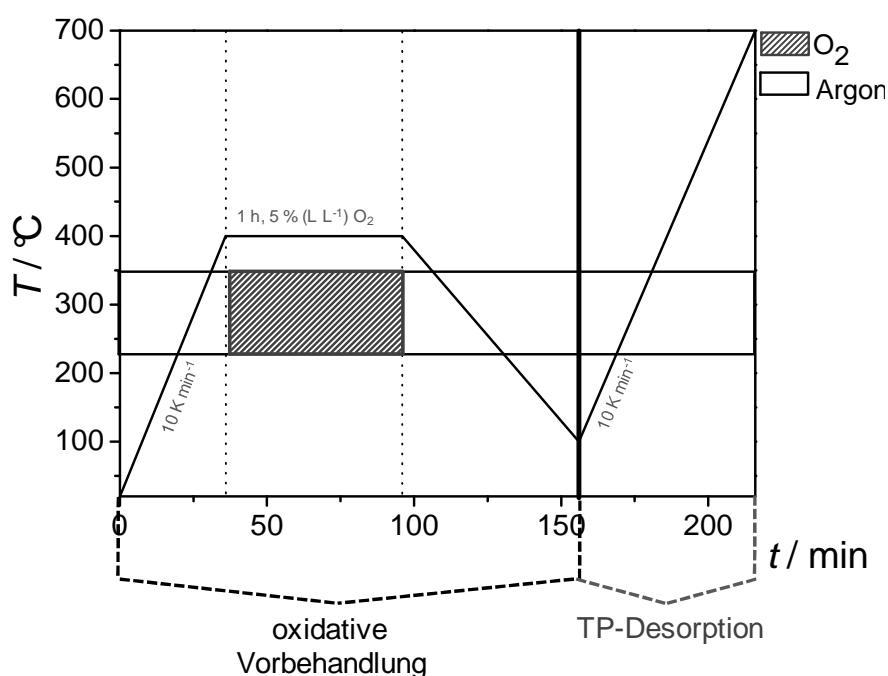


Abbildung 4-7: Schematischer Ablauf eines TP-Experiments zur Bestimmung der Stabilität modifizierter Mischoxidkatalysatoren.

Zunächst wird die Probe durch eine oxidative Vorbehandlung in einen reproduzierbaren Ausgangszustand versetzt. Nach dem Abkühlen auf 100  $^\circ\text{C}$  unter Argon folgt die temperaturprogrammierte Desorption. Dabei wird das Katalysatorsystem mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf eine Endtemperatur von 700  $^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Desorptionsprodukte mit Hilfe des Massenspektrometers detektiert. Gleichzeitig wird die temperaturabhängige Massenabnahme des Katalysators mit der TG/DTA verfolgt, der Verlauf aufgezeichnet und gespeichert. Basierend auf diesen Ergebnissen kann die Stabilität modifizierter Mischoxidkatalysatoren bestimmt sowie der für TP-Reaktionen geeignete Temperaturbereich festgelegt werden.



## 4.4 Strömungsrohrapparatur

Die katalytische Performance heterogener Mischoxide wird in einem Strömungsrohrreaktor untersucht. Die wesentlichen Bestandteile der modular aufgebauten Apparatur sind die flexible Gasversorgung, der Reaktor und die Analytik, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Abbildung 4-8 zeigt eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus.

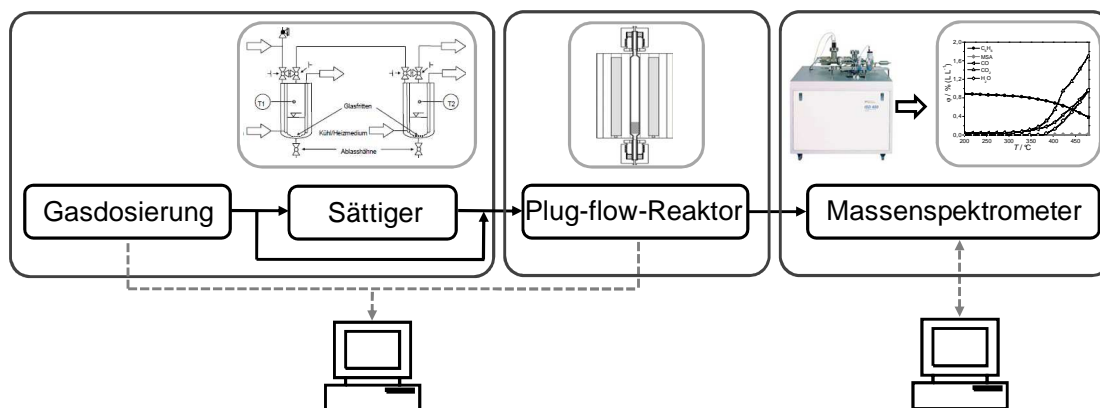


Abbildung 4-8: Schematische Skizze der Strömungsrohrapparatur zur Bestimmung der katalytischen Performance heterogener Katalysatoren.

### 4.4.1 Gasversorgung

Die Versorgung der Anlage mit den Gasen Argon und Sauerstoff erfolgt aus vor Ort installierten Gasflaschen über entsprechende Reduzierstationen bzw. Druckminderer, die den Druck vor Übergabe an das Leitungssystem des Rohrreaktors auf 3 bar reduzieren. Die Reaktionsgase  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  stammen aus dem Hausnetz. Durch die Kombination von acht Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst), einer Vielzahl von Dreiwegehähnen, Ventilen und einem Rotameter ist eine flexible Gasdosierung sichergestellt. Diese Kombination ermöglicht die Untersuchung verschiedenster Reaktionen, da der Aufbau schnell an sich ändernde Anforderungen angepasst werden kann. Zusätzliche, umfangreiche Umbaumaßnahmen sind demzufolge nicht notwendig.

Die Gasversorgung des Strömungsrohrreaktors ist so konzipiert, dass sie auf zwei voneinander unabhängige Bereiche aufgeteilt ist, die in dem in Abbildung 4-9 Fließbild mit oberer und unterer Sammelleitung bezeichnet sind. Durch ein elektrisch gesteuertes, beheizbares 4-Wege-Ventil können Gaszusammensetzungen schnell gewechselt und flexibel auf den Reaktor bzw. auf den Reaktor-Bypass geschaltet werden. Dieser Versuchsaufbau hat dadurch den Vorteil, dass der Gasstrom und somit die Gaszusammensetzung sprunghaft geändert, lange Einfahrvorgänge vermieden und reproduzierbare Reaktionsbedingungen realisiert werden können.

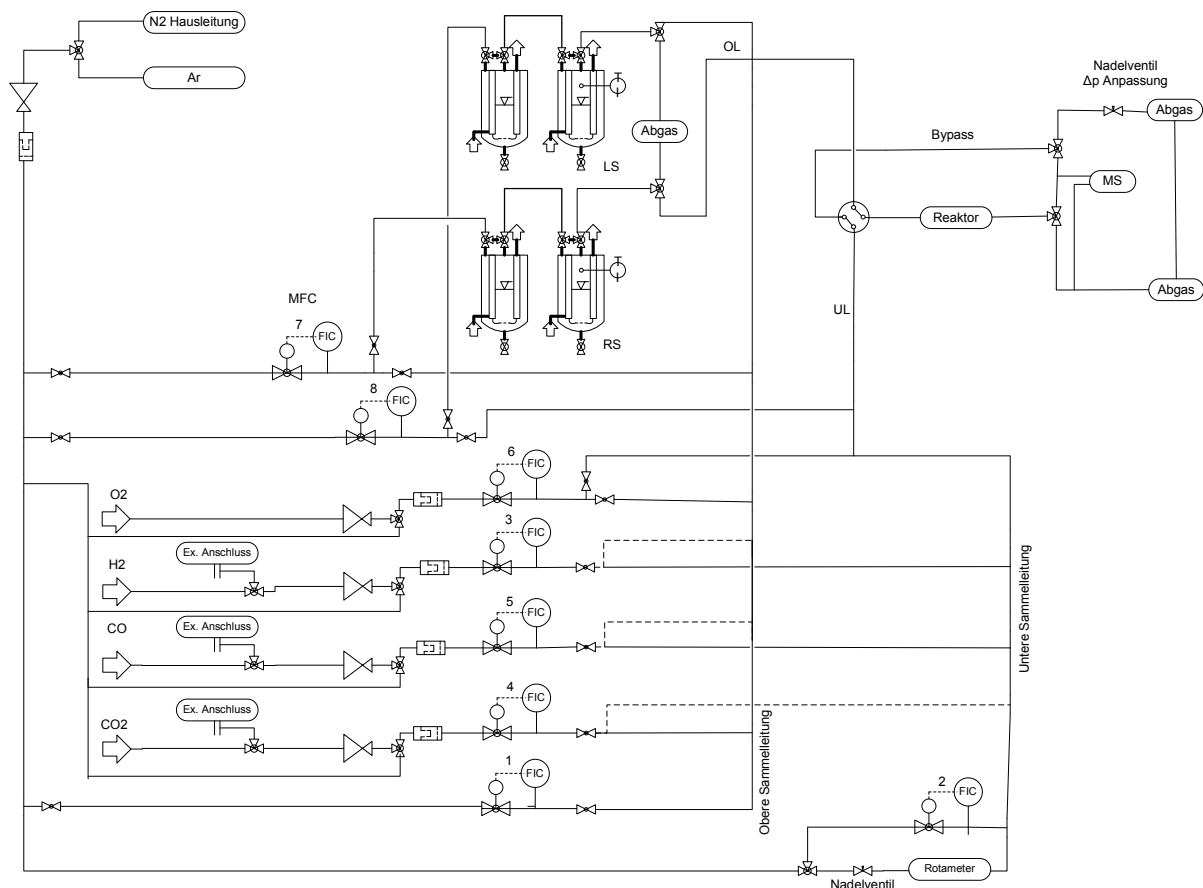


Abbildung 4-9: Fließbild der Kinetikapparat zur Durchführung transients und stationärer Versuche.

#### 4.4.2 Sättigersystem

Die Anreicherung von flüssigen und festen Komponenten im Gasstrom erfolgt über zwei-stufige Sättigersysteme, vgl. Abbildung 4-10. Durch Variation der Sättigertemperatur und des Inertgasvolumens kann die Konzentration der flüssigen und festen Komponenten in einem weiten Bereich (von ca.  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  bis  $20 \text{ mol L}^{-1}$ ) variiert werden. Inertgas wird durch den Sättiger geleitet bzw. hinter dem Sättiger zugemischt.

Der doppelwandige, zylindrische Sättiger wird zu zwei Dritteln mit der zu dosierenden Flüssigkeit (Schmelze im Fall von Feststoffen) gefüllt. Um die Temperatur im Inneren des Sättigers konstant zu halten wird ein thermostatisiertes Kühl- bzw. Heizmedium kontinuierlich durch den äußeren Mantel des Sättigers gefördert.

Der trockene Inertgasstrom strömt unter Ausbildung sehr kleiner Blasen durch eine poröse Fritte und die darüber stehende Flüssigkeit. Die Blasen vergrößern die für den Stoffaustausch entscheidende Grenzfläche, wodurch eine schnellere Sättigung der Gasphase erreicht wird. Die Sättigerkopftemperatur des ersten Sättigers liegt knapp oberhalb der des zweiten

Sättigers. Die Flüssigkomponente wird infolgedessen zunächst partiell kondensiert und so die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts gewährleistet.

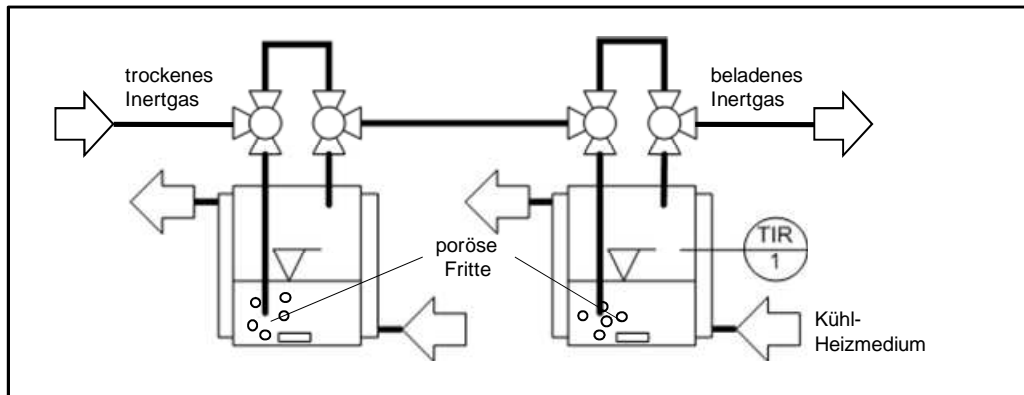


Abbildung 4-10: Schema eines zweistufigen Sättigersystems zur Dosierung von Flüssigkeiten und Feststoffen.

#### 4.4.3 Strömungsrohrreaktor

Als Reaktor dient ein Quarzglasrohr (7,5 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke), in welches die Katalysatorschüttung durch Quarzwollepfropfen in einer reproduzierbaren Position fixiert wird. Ein Thermoelement, das von der Unterseite in den Reaktor eingeführt wird, erlaubt die exakte Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion. Mit Hilfe einer gasdichten Glas-Metall-Verschraubung (Cayon-Verschraubung, Fa. Swagelok) ist der Reaktor mit dem 1/8“-Edelstahl-Leitungssystem verbunden.

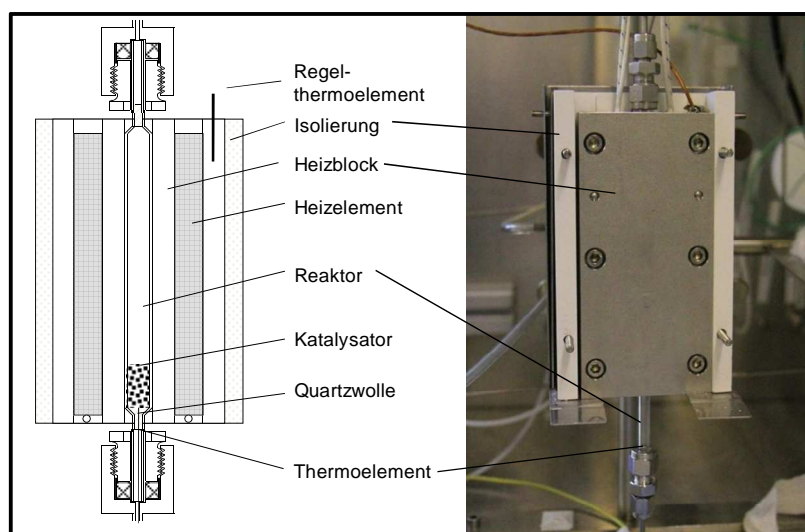


Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des Ofens mit eingebautem Quarzglasreaktor (links) und Foto des eingebauten Reaktors (rechts).

---

Der Reaktor selbst wird in einen Heizblock aus Kupfer eingebaut und mit Hilfe von zwei Heizpatronen mit integrierten Thermoelementen beheizt. Zur genauen Temperaturregelung ist ein weiteres Thermoelement im Außenmantel montiert. Eine schematische Zeichnung des Reaktors ist Abbildung 4-11 zu entnehmen.

#### **4.4.4 Analytik**

Für die zeitaufgelöste Quantifizierung der Reaktanden steht ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma InProcess Instrument (Typ GAM 400) zur Verfügung. Die Bedienung erfolgt mittels der Gerätesoftware QUADSTAR an einem Rechner, der über einen analogen Ein- & Ausgang mit dem Massenspektrometer kommuniziert.

Während der massenspektrometrische Online-Analyse werden über die Masse/Ladungsverhältnisse der zu analysierenden Verbindungen die unterschiedlichen Komponenten identifiziert und quantifiziert. Durch eine zuvor durchgeführte, gasspezifische Kalibrierung werden für die Gesamtheit der zu analysierenden Substanz Kalibrierfaktoren berechnet, so dass Ionenströme (MID-Modus) direkt in Volumenanteile (MCD-Modus) umgerechnet werden können.

Beim Start einer MCD-Messung werden daher zunächst die aktuellen Steuerparameter, u.a. die Kalibrierfaktoren jedes Fragments jeder Komponente, vom Rechner an das Steuergerät (Massenspektrometer) übermittelt. Dieser Parametersatz wird intern verarbeitet und für die jeweilige Gasanalyse kontinuierlich abgerufen. Die Messdaten werden zwischengespeichert und fortlaufend an den Rechner übermittelt. Dieser berechnet mit Hilfe der Software QUADSTAR die Volumenströme, visualisiert und hinterlegt die Ergebnisse für die weitere Verarbeitung.

Bei der Massenspektrometrie von Gasmischungen ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass Molekül- oder Fragment-Ionen unterschiedlicher Komponenten die gleichen Massenzahlen besitzen können. Die Komponenten einer Gasmischung lassen sich dennoch zuverlässig quantifizieren, indem die Intensitätsbeiträge unterschiedlicher Komponenten zu einem Massenpeak mit Hilfe empirisch ermittelter Faktoren rechnerisch getrennt werden.

Die Kalibrierung umfasst im Wesentlichen vier Teilschritte, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

---

## Kalibrierung der Massenskala

Bei der Durchführung exakter MID- oder MCD-Messungen, müssen die Intensitäten genau am Peakmaximum gemessen werden. Um dies zu gewährleisten muss die Massenskala kalibriert werden. Dabei wird das gemessene Spektrum und die daraus resultierende Lage der Peaks mit vorgegebenen Sollwerten verglichen und die restlichen Massen linear inter- bzw. extrapoliert. Auf diese Weise werden Abweichungen von bis zu 0,5 amu ausgeglichen.

## Untergrundmessung

Häufig befindet sich während einer Messung noch ein gewisser Restgasanteil in der Analysenkammer, der die Messgenauigkeit beeinträchtigt. Eine Korrekturmessung bestimmt zunächst den Untergrund (Zerogas), der durch elektronisches Rauschen bzw. vorhandenes Restgas verursacht wird. Die Intensitäten der Untergrundmessung werden gespeichert und in Form einer Basislinie vom Rohdatensignal nachfolgender Messungen subtrahiert.

## Kalibrierung der gasspezifischen Empfindlichkeit

Für die quantitative Bestimmung der Produktgaszusammensetzung müssen die gemessenen Ionenströme eines Reaktionsgases in Konzentrationen umgerechnet werden.

Dafür werden die detektierten Ionenströme einer Lösungsmatrix zugeführt und über Kalibrierfaktoren die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des zu analysierenden Gasmischs ermittelt. Die relativen Empfindlichkeiten des Massenspektrometers für die Reinsubstanzen werden in separaten Messungen durch Dosierung eines Kalibrierstandards mit bekanntem Volumenanteil  $\varphi$  bestimmt und als Kalibrierfaktor in einer internen Bibliothek hinterlegt. Das bedeutet, dass für jede Komponente, auf die in einer Kalibriermatrix Bezug genommen wird, Kalibrierfaktoren und dazugehörige Massenzahlen gespeichert sein müssen. Generell sind Kalibrierfaktoren wie folgt definiert:

$$\text{Konzentration} = \frac{\text{Intensität}}{\text{Intensität}_{\text{standard}}} \cdot \text{Kalibrierfaktor}$$

Als interner Kalibrierstandard wird Argon verwendet, d.h. sein Kalibrierfaktor wird 1 gesetzt und alle weiteren Kalibrierfaktoren auf diesen Wert bezogen. Somit ist der Aufbau einer in sich konsistenten Kalibrierfaktorenbibliothek sichergestellt.

Die Matrix ermöglicht die Definition eines Kalibrierfaktors für jede in der Messanforderung enthaltene Gaskomponente und Massenzahl. Anschließend ist das sich daraus ableitende Gleichungssystem mit einem geeigneten Verfahren zu lösen. Zur Lösung des Gleichungs-

systems wird in der Software QUADSTAR das Eliminationsverfahren nach GIVENS angewendet. Das Verfahren nach GIVENS hat den Vorteil, dass es auch die Lösung überbestimmter Gleichungssysteme, die mehr Gleichungen als „Unbekannte“ enthält, erlaubt.

Im Rahmen einer Standardmessung zum oxidativen Teerabbau in Synthesegasatmosphäre wurde das Massenspektrometer auf die Komponenten Benzol, Maleinsäureanhydrid, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff, Wasser und Wasserstoff kalibriert. In Tabelle 4-1 sind die für die Kalibrierung verwendeten Masse/Ladungsverhältnisse ( $m/z^{-1}$ ) der Molekülionen  $M^+$  und deren Fragmente aufgelistet. Die Anwesenheit weiterer Zwischenprodukte konnte durch Auskondensation des Eduktstroms und anschließender GC/MS-Analyse ausgeschlossen werden.

Tabelle 4-1: Masse/Ladungsverhältnis ( $m/z^{-1}$ ) der Molekülionen ( $M^+$ ) und deren Fragmente, die zur standardmäßigen Kalibrierung des Massenspektrometers verwendet wurden.

Komponente	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$M^+/mz^{-1}$	2	18	28	32	40	44	78	98
78							X	
77							X	
54								X
53								X
52							X	X
50							X	
44						x		X
40					x			
39							X	
38							X	
36					x			
32				x				
28			x			x	X	X
26								X
20					x			
18		X						
12			x			x		
2	x							

#### 4.4.5 Automatisierung

Die hier beschriebene Versuchsanlage wird vollautomatisiert betrieben. Durch das wiederholte Ausführen eines definierten Versuchsprogramms wird die Versuchsdurchführung unter identischen Bedingungen erheblich erleichtert. Unter dem Aspekt der Betriebssicherheit weist

die Anlagenautomatisierung weitere Vorteil auf. Aufgrund der Implementierung einer Sicherheitsabschaltung beim Überhitzen von Heizpatronen und Heizbändern können Messungen extern gesteuert sowie über Nacht und am Wochenende durchgeführt werden.

Die Automatisierung der Versuchsanlage wird durch die Verwendung verschiedener Mess-, Steuer- und Regelkomponenten realisiert, die über einen AD/DA-Wandler (Buskoppler der Fa. Beckhoff) kommunizieren. Die Steuerung der Ventile, der Massendurchflussregler, der Temperaturregelung sowie die Darstellung und Aufzeichnung der Istwerte erfolgt über die Laborautomatisierungssoftware LABVIEW. Die Kommunikation mit dem Rechner erfolgt über das Programm TWINCAT IO sowie im Falle der MFCs über den DDE-Server FLOW DDE der Firma Bronkhorst.

Die Regelung der Temperatur wird durch Zeitimpulse realisiert, die an die Leistungssteller gesendet werden. Aus Sicherheitsgründen wird in regelmäßigen Abständen ein zusätzlicher Puls, ein sogenanntes watch-dog-Signal, übermittelt. Kann dieses Signal aufgrund von Kommunikationsstörungen zwischen Rechner und Anlage nicht übertragen werden, findet eine Sicherheitsabschaltung statt. Eine schematische Skizze der Versuchsanlagen-automatisierung ist in Abbildung 4-12 gezeigt.

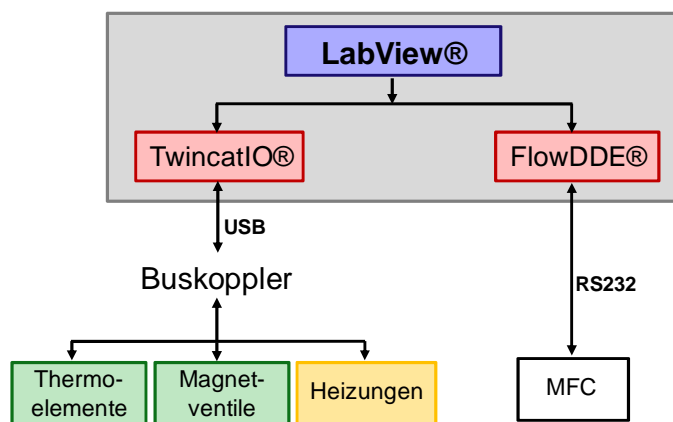


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der Anlagenautomatisierung.

#### 4.4.6 Versuchsdurchführung im Strömungsrohrreaktor

Im Rahmen standardmäßig durchgeführter, transientscher Reaktionen werden 200 mg Katalysator zwischen Glaswollepfropfen in dem in Abschnitt 4.4 beschriebenen Quarzglasreaktor fixiert und das in Abbildung 4-13 gezeigte Temperaturprofil durchlaufen. Bei einem Gesamtvolumenstrom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  variiert dabei die Temperatur zwischen 20 und  $500^\circ\text{C}$ . Als Inertgas wird Argon verwendet.

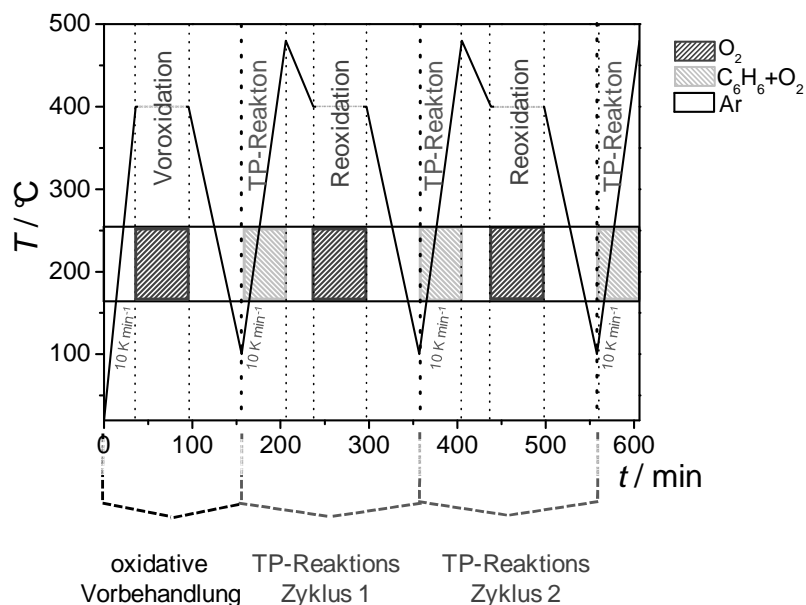


Abbildung 4-13: Schematischer Ablauf eines standardmäßig durchgeführten Versuchsprogramms zur Bestimmung der katalytischen Performance im Strömungsrohrreaktor.

Um die Probe in einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu versetzen, wird das Reaktionssystem oxidativ vorbehandelt. Dabei wird die Probe im Argonstrom auf 400 °C aufgeheizt und darauf folgend für eine Stunde unter 5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff oxidiert. Der Abkühlung unter Inertgas auf ca. 100 °C schließt sich eine zehnminütige Einlaufphase an, während der der Reaktor bereits mit den Reaktionsgasen, bestehend aus 1 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Benzol sowie 7,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) Sauerstoff, durchströmt wird. Diesem Schritt folgt die temperaturprogrammierte Reaktion, bei der das Katalysatorsystem mit einer konstanten Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf eine Endtemperatur von 500 °C aufgeheizt wird. Vor der anschließenden Reoxidation (5 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ , 60 min) wird der Katalysator unter Argon innerhalb von 15 min auf 400 °C abgekühlt.

Die eben genannten Schritte entsprechen einem TP-Reaktionszyklus inklusive Voroxidation. Im Rahmen eines charakteristischen Experiments werden diese TP-Reaktionszyklen mehrfach wiederholt. Dadurch können katalysatorspezifische Eigenschaften, bspw. der optimale Temperaturbereich, das Einfahrverhalten und die Stabilität bestimmt sowie die katalytische Performance untersucht werden.



## 5 Katalysatorpräparation und Charakterisierung

Das folgende Kapitel beschreibt die Grundlagen der Präparation Mo/V/W-basierter Mischoxide sowie deren Charakterisierung.

Ausgehend von dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxid wird das Ausgangssystem auf unterschiedliche Weise modifiziert. Ziel ist es Oxidationskatalysatoren auf Basis derselben Metalle zu synthetisieren, die hinsichtlich der Totaloxidation von Teercomponenten eine verbesserte Performance aufweisen, Synthesegas allerdings nicht oxidieren.

Hierfür wurde zum einen der auf nasschemische Weise hergestellte Katalysator mit Basen versetzt, mit der Intension, die Wechselwirkung zwischen intermediären Oxygenaten und der Katalysatoroberfläche zu intensivieren. Dies soll die Desorption und somit auch die unvollständige Umsetzung von Teercomponenten unterbinden, sodass in Summe die Totaloxidation begünstigt sein sollte. Des Weiteren wurde eine Lösung der Ammoniummetallate mit Hilfe der incipient-wetness Imprägnierung auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht. Ziel ist es in diesem Fall Mischoxide mit hoher spezifischer Oberfläche, Metalldispersität und verbesserter Stabilität zu synthetisieren. Zudem wurde eine nasschemische Präparationsmethode entwickelt, die aufgrund von milden, hydrothermalen Reaktionsbedingungen zu modifizierten Mischoxidkatalysatoren führen soll.

Das in Abbildung 5-1 gezeigte Schema veranschaulicht die präparative Vorgehensweise zur Synthese alternativer Mischoxidkatalysatoren auf Mo/V/W-Basis.

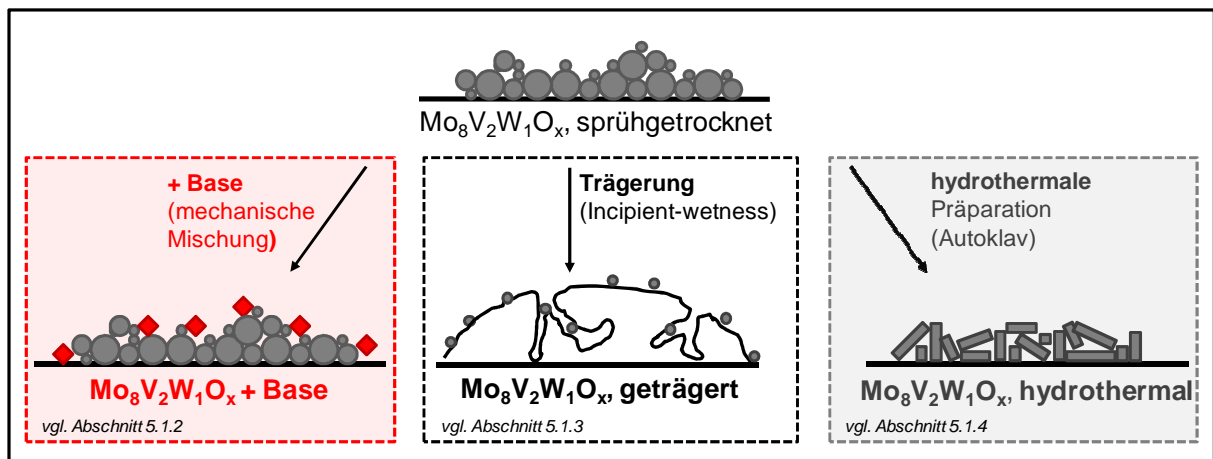


Abbildung 5-1: Schematische Übersicht der Vorgehensweise zur Herstellung modifizierter Mo/V/W-Mischoxide.

Zur Bestimmung der Morphologie, Kristallinität und Stabilität der modifizierten Mo/V/W-Katalysatoren werden die Mischoxide umfangreich charakterisiert. Neben einer *ex situ* Charakterisierung mittels BET-, XRD-, ICP-OES- und REM-Analyse, werden die oxidischen Systeme

im Rahmen thermischer Analysen an der TG/DTA-Apparatur ebenfalls *in situ* untersucht. Die daraus abgeleiteten Erkenntnisse lassen auf die thermische Stabilität dieser Katalysatoren schließen.

## 5.1 Präparation von Mo/V/W-Mischoxiden

### 5.1.1 Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide

Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide repräsentieren im Rahmen dieser Arbeit das Referenzsystem für die Entwicklung verbesserter Katalysatoren im Bereich der oxidativen Teerentfernung. Das in Abbildung 5-2 gezeigte Schema veranschaulicht ihre Syntheseroute.

Im Einzelnen gliedert sich die Präparation in die Schritte: Herstellung der Precursorlösung, Trocknung des Precursors *via* Sprühtrocknung und Kalzinierung. Weiterführende Informationen bzgl. der gewählten Präparationsbedingungen können in Arbeiten und Publikationen von KUNERT nachgelesen werden. [Kun2003], [Kun2004]

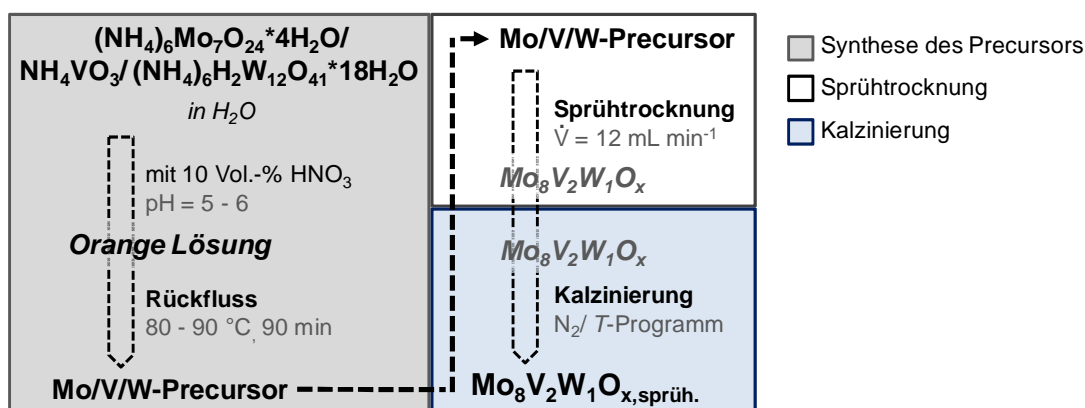


Abbildung 5-2: Schema der Präparation sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide.

### Herstellung der Precursorlösung

Im Rahmen der Synthese sprühgetrockneter Katalysatoren wird zunächst eine Precursorlösung aus den entsprechenden Ammoniummetallaten hergestellt. Dazu werden in einem 2,5 L Rundkolben 33,55 g (27,14 mmol) Ammoniummolybdat-Tetrahydrat, 5,56 g (47,52 mmol) Ammoniummetavanadat und 5,88 g (2,00 mmol) Ammoniummetawolframat-Hydrat in 1,5 Liter demineralisiertem Wasser als 2 - 3 %ige Lösung angesetzt. Der pH-Wert wird mit verdünnter Salpetersäure (10 %,  $\text{L L}^{-1}$ ) auf einen Wert zwischen 5 - 6 eingestellt und für 90 Minuten bei 80 - 90 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann die Precursorlösung verwendet werden.

## Sprühtrocknung

Ziel der Sprühtrocknung ist die Erzeugung eines hochdispersen Pulvers aus der zuvor hergestellten Precursorlösung durch schnelles Verdampfen des Lösungsmittels. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur und der gewählten Reaktionsbedingungen kann in Abschnitt 4.1.1 nachgelesen werden. Produkt der Sprühtrocknung ist ein gelbes Pulver.

## Kalzinierung

Während des Kalzinierprozesses wird das aus der Sprühtrocknung erhaltene Pulver einer gradientenfreien Gaszusammensetzung und Temperatur ausgesetzt. Dabei zersetzen sich die Ammoniumprecursoren und der sprühgetrocknete Katalysator liegt in seiner aktiven Form vor. Bei einem Stickstoffvolumenstrom von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  durchläuft das durch Sprühtrocknung erzeugte Pulver das in Abbildung 5-3 gezeigte Temperaturprogramm.

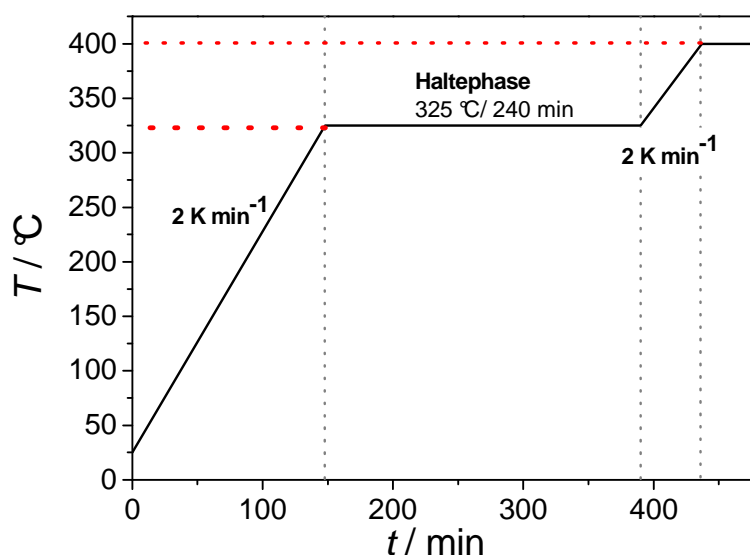


Abbildung 5-3: Temperaturprogramm der Kalzinierung sprühgetrockneter Mo/V/W-Katalysatoren.

Um den Fremdgasanteil zu minimieren wird der Innenraum der Kalzinierapparatur zunächst für 30 min bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Anschließend wird der Katalysator mit einer konstanten Heizrate von  $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$  auf  $325 \text{ °C}$  aufgeheizt. Dem schließt sich eine Haltephase von 4 h an. Im letzten Schritt wird in einer zweiten Temperaturrampe ( $\beta = 2 \text{ K min}^{-1}$ ) das System auf  $500 \text{ °C}$  erhitzt und dieses Temperaturniveau für 10 min gehalten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur unter Stickstoff beendet das Temperaturprogramm der Kalzinierung. Dabei verändert sich die Farbe des sprühgetrockneten Katalysators von gelb nach schwarz.

## Agglomerierung

Da die nach dem Kalzinieren erhaltenen Katalysatorpulver sehr feinkörnig sind, führt die direkte Verwendung einer Pulverschüttung zu hohen Druckverlusten während der kinetischen Untersuchungen im Strömungsrohr. Daher wird das Pulver im Anschluss an die Kalzinierung mit Hilfe von Glycerin agglomeriert. Die Intension dieser Nachbehandlung ist es den Druckverlust durch die Bildung größerer Partikel zu minimieren, ohne dabei die katalytischen Eigenschaften zu beeinflussen. Eine etwaige Veränderung des Katalysators durch das Agglomerieren konnte bereits in vorherigen Arbeiten mittels physikalischer Techniken wie REM und XRD sowie durch Referenzmessungen ausgeschlossen werden. [Her2007]

Bei der Agglomeration wird das Katalysatorpulver über einen Glycerinfilm gegeben und durch vorsichtiges Vermengen mit einem Spatel zu größeren Körnern agglomeriert. Für 1 g Pulver werden 0,1 ml Glycerin eingesetzt. Der agglomerierte Katalysator wird im Trockenschrank bei 200 °C unter Vakuum (100 mbar) für 3 h getrocknet. Um die Ausbildung einer homogenen, reproduzierbaren Schüttung sicherzustellen, werden von den agglomerierten Partikeln nur solche mit einem Durchmesser von  $500\ \mu\text{m} > d > 315\ \mu\text{m}$  verwendet. Die feineren bzw. größeren Partikel werden durch Sieben abgetrennt.

### 5.1.2 Basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide

Basisch modifizierte Mischoxide werden durch mechanisches Mischen sprühgetrockneter Mischoxide mit anorganischen Feststoffen hergestellt. Als alkalische Komponenten dienen Erdalkalimetalloxide (MgO, CaO und BaO), Alkalimetallcarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) und Erdalkalimetallcarbonate ( $\text{MgCO}_3$ ). Ein Schema der Präparation basisch modifizierter Mischoxide ist in Abbildung 5-4 gezeigt.

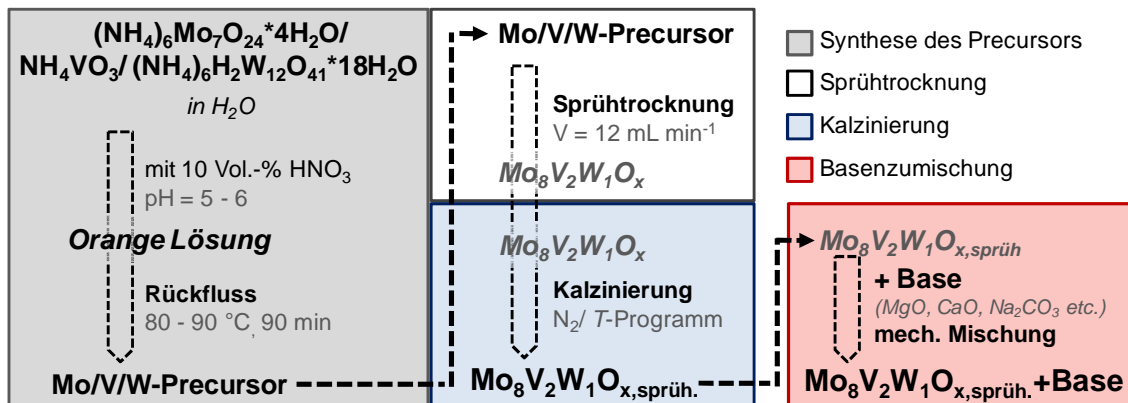


Abbildung 5-4: Schema der Präparationsroute basisch modifizierter Mo/V/W-Katalysatoren.

Im Rahmen der Modifizierung werden die oben genannten Salze zunächst fein zerrieben und in dem gewünschten Verhältnis mit dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Katalysator in einem Mörser gemischt.

Die exakten Einwaagen sind im Anhang zusammengefasst, vgl. Tabelle 10-4 bzw. Tabelle 10-5. Das so erhaltene, basische Mischoxid wird nach abschließender Agglomeration direkt, d.h. ohne zusätzliche Nachbehandlungsschritte, eingesetzt.

### 5.1.3 Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, geträgerten Mischoxidkatalysatoren werden mit Hilfe des Incipient-Wetness-Verfahrens synthetisiert.

Bei dem Incipient-Wetness-Verfahren, auch trockene Imprägnierung genannt, wird das Trägermaterial mit der Precursurlösung benetzt. Die verwendete Lösungsmittelmenge entspricht dabei dem Gesamtporenvolumen der Kontaktmasse. Die treibende Kraft der Imprägnierung ist in diesem Fall die Kapillarkraft. Um eine vollständige Belegung der Oberfläche sicherzustellen, muss zunächst Haftwasser entfernt werden. Dazu wird der Träger im Vakuumtrockenschrank thermisch vorbehandelt.

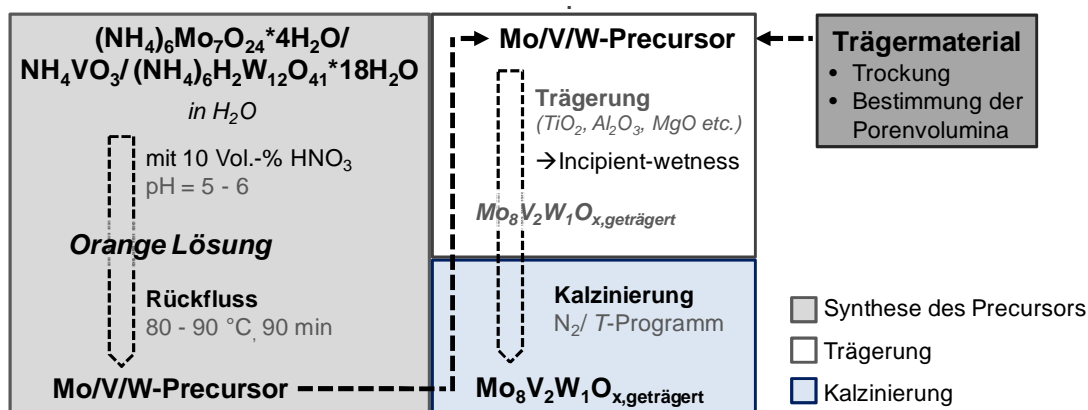


Abbildung 5-5: Schema der Präparationsroute geträgerter Mo/V/W-Katalysatoren.

Die Präparation geträgerter Katalysatoren gliedert sich in die Schritte: Herstellung der Precursurlösung, Imprägnierung der Trägermaterialien und Kalzinierung der Vorläuferverbindungen, vgl. Abbildung 5-5. Als Ausgangsverbindung wird erneut eine konzentrierte, wässrige Lösung der entsprechenden Ammoniummetallate eingesetzt.

Eine Beschreibung struktureller Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien befindet sich im Anhang, vgl. Abschnitt 10.4. Die Oberflächen-

morphologie ist entscheidend für die Performance geträgerter Katalysatoren, da sie die Wechselwirkung zwischen Träger und Mischoxid signifikant beeinflusst, vgl. Abschnitt 3.3.1.

### Herstellung der Precursorlösung

Zur Herstellung der Precursorlösung werden die Ammoniummetallate, entsprechend der gewünschten Beladung, in einem 250 ml Rundkolben in demineralisiertem Wasser gelöst. Die exakten Einwaagen der Ammoniumprecursoren, in Abhängigkeit des finalen Metallgehalts, sind im Anhang tabelliert, vgl. Abschnitt 10.3.4.

Der pH-Wert der Imprägnierlösung wird mit verdünnter Salpetersäure (10 %, L L<sup>-1</sup>) auf einen Wert von 5 - 6 eingestellt und für 90 Minuten bei 80 - 90 °C unter Rückfluss gerührt.

### Bestimmung der Porenvolumina der Trägermaterialien

Zur Bestimmung der Porenvolumina der eingesetzten Trägermaterialien werden die Reinsubstanzen im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C für 24 Stunden thermisch behandelt. Ziel ist es, Reste von Haftwasser zu entfernen. Durch kontrolliertes Hinzutropfen von demineralisiertem Wasser aus einer Eppendorf-Pipette wird anhand des verbrauchten Volumens auf das Porenvolumen des Trägers geschlossen. Die auf diese Weise ermittelten Porenvolumina der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Experimentell bestimmte Porenvolumina von 2 g Trägermaterial.

Träger	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2,Anatas</sub>
Porenvolumen / ml	0,55	0,29	0,2	0,9	0,9
Träger	TiO <sub>2,Rutil</sub>	TiO <sub>2,Nano</sub>	TiO <sub>2,Nano</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
Porenvolumen / ml	0,45	0,4	0,82	0,34	

### Incipient-Wetness-Imprägnierung

Während des Imprägnierschritts wird die Ammoniumprecursorlösung mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette tropfenweise zum Träger hinzudosiert. Um eine homogene Beladung sicherzustellen, wird der Träger kontinuierlich gemischt.

Unterschiedliche Porenvolumina und Beladungen führen dazu, dass das Gesamtvolumen der Imprägnierlösung individuell, abhängig von Trägermaterial und Mischoxianteil, angepasst werden muss. Bei geringen Precursormengen (niedrige Beladung) oder hohen Porenvolumina

wird die Imprägnierlösung verdünnt. Im umgekehrten Fall wird nach einem zwischen-geschaltetem Trocknungsschritt (Vakuum-Trockenschrank, 80 °C, 12 h) der Imprägnierschritt wiederholt.

Im Anschluss wird der Katalysator im Trockenschrank über Nacht bei 70 °C getrocknet. Der imprägnierte, trockene Katalysator wird wie auch das sprühgetrockneten Mischoxid unter Stickstoffatmosphäre kalziniert, vgl. Abbildung 5-3.

#### 5.1.4 Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide

Bezugnehmend auf die Arbeiten von UEDA [Ueda1999], [Ueda2000], [Ueda2007] gliedert sich die Präparation hydrothermaler Mo/V/W-Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  in die Schritte: Synthese des Precursors, d.h. Herstellung der Precursorlösung und Reaktion im Autoklaven, Aufarbeitung bzw. Nachbehandlung des Feststoffes durch Waschen mit Oxalsäure und Kalzinierung des Katalysatorvorläufers, vgl. Abbildung 5-6.

##### Herstellung der Precursorlösung

Zur Herstellung der Precursorlösung werden 10 g Ammoniummolybdat-Tetrahydrat (56,6 mmol) und 2,90 g Ammoniummetawolframat (10,6 mmol) in 120 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wird eine Lösung von 3,69 g Vanadylsulfat-Hydrat (14,2 mmol) in 120 ml Wasser langsam dazugetropft. Dies ruft eine dunkel-violette Verfärbung der zuvor orange-gelben Lösung hervor. Nach anschließendem, halbstündigen Rühren bei Raumtemperatur wird der pH-Wert der Reaktionslösung mit verdünnter Schwefelsäure (9 Vol.-%) auf einen Wert von 2,2 eingestellt und die Precursorlösung für 10 min mit Stickstoff entgast.

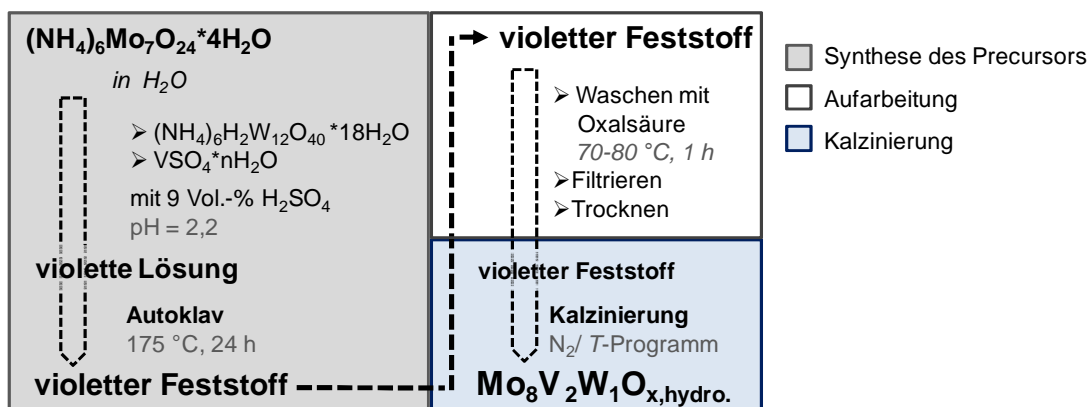


Abbildung 5-6: Schema der Präparationsroute hydrothermal synthetisierter Mo/V/W-Katalysatoren.

## Hydrothermalsynthese

Die Synthese hydrothormaler Katalysatoren erfolgt in dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Edelstahlautoklav mit Teflon-Inlett. Die Precursorlösung wird in den Reaktor gefüllt und der Deckel mit Hilfe von sechs Metallschrauben verschlossen. Mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  wird die Lösung auf eine Temperatur von  $175 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und für 24 h bei konstanter Temperatur gleichmäßig gerührt. Die anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt ohne zusätzliche Hilfsmittel. Unter hydrothermalen Bedingungen bildet sich ein violetter Feststoff, der sich an Wand und Deckel als fester Niederschlag absetzt.

## Nachbehandlung

Während der Nachbehandlung wird das Rohprodukt zunächst von der Mutterlauge abfiltriert. Zur Entfernung löslicher Nebenprodukte wird der Filterkuchen in wässriger Oxalsäurelösung ( $100 \text{ ml}$ ,  $0,4 \text{ mol l}^{-1}$ ) aufgeschlämmt und bei ca.  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  für eine Stunde unter ständigem Rühren temperiert. Der Feststoff wird abermals abfiltriert, mit ca.  $200 \text{ ml}$  Wasser gewaschen und vor der Kalzinierung über Nacht (ca. 12 h), bei ca.  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , im Trockenschrank getrocknet.

## Kalzinierung

Die Kalzinierung der Mischoxide erfolgt unter Stickstoffatmosphäre in dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Kalzinierofen. Das Temperaturprogramm der Kalzinierung ist in Abbildung 5-7 gezeigt.

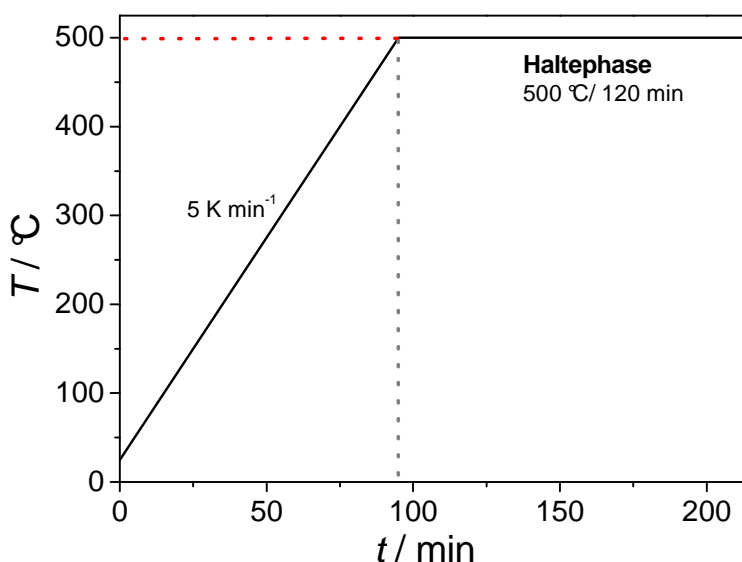


Abbildung 5-7: Temperaturprogramm der Kalzinierung hydrothormaler Katalysatoren.



Zur Entfernung des Luftsauerstoffs wird die Apparatur zunächst bei Raumtemperatur für 30 min mit Inertgas ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) gespült. Danach wird der Katalysator unter Stickstoff mit einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf  $500 \text{ °C}$  aufgeheizt und diese Temperatur für 2 h gehalten. Das Abkühlen auf Raumtemperatur findet ebenfalls unter Inertgasatmosphäre statt. Die Farbe eines hydrothermal hergestellten Mo/V/W-Katalysators verändert durch die Kalzinierung von dunkel-violett nach schwarz.

## 5.2 Charakterisierung von Mo/V/W-Mischoxiden

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Feststoffcharakterisierung diskutiert. Um den Einfluss der thermischen Behandlung und der Reaktionsgasatmosphäre auf die Struktur bzw. die Morphologie aufzuzeigen, werden die Eigenschaften unbehandelter Katalysatoren ( $\text{Mo/V/W-O}_{x,\text{initial}}$ ) mit den Charakteristika eingefahrener Systeme ( $\text{Mo/V/W-O}_{x,\text{nach Reak.}}$ ) verglichen.

### 5.2.1 Sprühgetrocknete Mo/V/W-Mischoxide

#### (A) $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , initial

Die exakte, stöchiometrische Zusammensetzung sprühgetrockneter Mischoxide wird mittels ICP-OES-Messung bestimmt, indem eine genau definierte Menge des sprühgetrockneten Mischoxids in 3 M Natronlauge gelöst und analysiert wird. Das auf diese Weise bestimmte Verhältnis von Molybdän, Vanadium und Wolfram ist in Tabelle 5-2 gezeigt und den theoretischen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5-2: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten und theoretischen Elementverteilung sprühgetrockneter Mischoxide.

Katalysator	Mo	V	W
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ gemessen	8	1,68	1,05
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ theoretisch	8	2	1

Die Auswertung zeigt, dass die experimentell ermittelte Stöchiometrie mit dem theoretischen Metallverhältnis in erster Näherung übereinstimmt. Das bedeutet, dass sich die Sprühtrocknung als Methode zur Synthese von Partikeln mit definierter Zusammensetzung eignet. Die Abweichungen des realen und theoretischen Vanadiumgehalts sind auf geringe

Vanadiumkonzentrationen zurückzuführen, die nah an der spezifischen Nachweisgrenze des Elements liegen. Dieser Wert ist daher mit einem hohen relativen Fehler behaftet (ca. 10 %).

Das in Abbildung 5-8 (rechts) gezeigte XRD-Spektrum sowie die REM-Aufnahmen des Ausgangssystems belegen den röntgenamorphen Charakter sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide. Das XRD-Spektrum weist wenige, schwach ausgeprägte Reflexe auf. Scharfe Reflexe, die auf kristalline Strukturen hinweisen, sind nicht zu erkennen. Lediglich bei  $2\theta = 23^\circ$  deutet ein Reflex auf die Ausbildung einer kristallinen Phase hin, die einer Verbindung der Zusammensetzung  $V_{(0.07}Mo_{0.93})_5O_{14}$  zugeordnet werden kann. [Eck1976]

Sprühgetrocknete Mischoxide besitzen zudem eine sphärische, kugelförmige Gestalt mit glatter Oberfläche und einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa  $2\mu m$ . Kristalline Bereiche sind auf den REM-Aufnahmen nicht zu erkennen, vgl. Abbildung 5-8 (links).

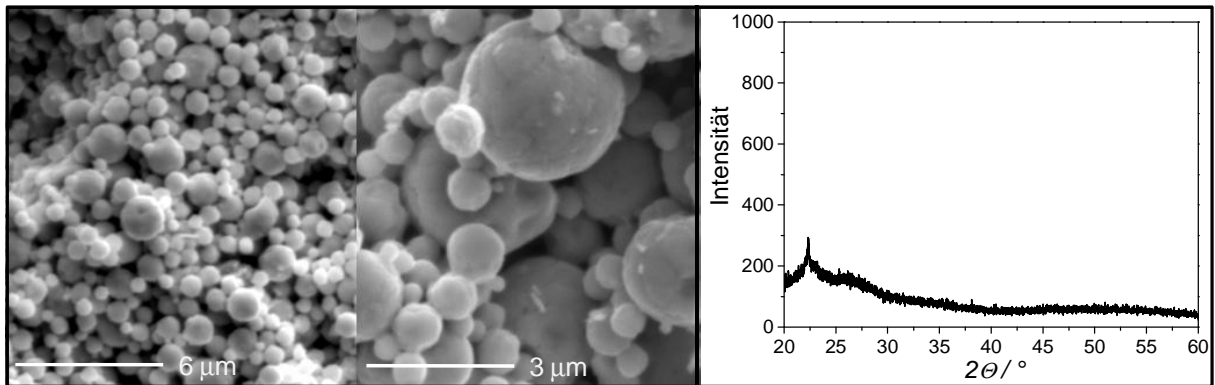


Abbildung 5-8: REM-Aufnahmen eines sprühgetrockneten  $Mo_8V_2W_1O_x$ -Katalysators, 5000-fache bzw. 10000-fache Vergrößerung.

Im Rahmen von BET-Messungen wurde weiterhin die spezifische Oberfläche des sprühgetrockneten  $Mo_8V_2W_1O_x$ -Katalysators ermittelt, vgl. Tabelle 5-3.

Tabelle 5-3: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die BET-Oberflächen kalzinierter, sprühgetrockneter Katalysatoren der Zusammensetzung  $Mo_8V_2W_1O_x$ .

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $m^2 g^{-1}$
$Mo_8V_2W_1O_x$ - vor Reaktion, nicht agglomeriert	8
$Mo_8V_2W_1O_x$ - vor Reaktion agglomeriert	8
$Mo_8V_2W_1O_x$ - nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 500^\circ C$	7
$Mo_8V_2W_1O_x$ - nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 520^\circ C$	5
$Mo_8V_2W_1O_x$ - nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 550^\circ C$	3

Im Vergleich zu typischen Trägerkatalysatoren ist die BET-Oberfläche mit  $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  sehr gering und verändert sich durch die in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Agglomeration nicht.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass der absolute Fehler einer BET-Messung im Fall geringer spezifischer Oberflächen ( $S_{\text{BET}} < 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) etwa 10 % beträgt. Das Ergebnis der Stickstoffadsorptionsmessung sprühgetrockneter Katalysatoren ist daher kritisch zu beurteilen und dient in erster Linie lediglich als Richtwert.

### **(B) $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , after reaction**

Im Verlauf eines TP-Experiments verändert sich die Morphologie sprühgetrockneter Mischoxide. Die Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen des sprühgetrockneten Katalysators vor und nach einem transienten Experiment im Strömungsrohrreaktor bei unterschiedlichen Maximaltemperaturen ( $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$  bzw.  $520^\circ\text{C}$ ) verdeutlicht strukturelle Änderungen an der Katalysatoroberfläche, vgl. Abbildung 5-9.

Die hochaufgelösten Bilder ausgebauter Katalysatorproben zeigen, dass die kugelförmige Geometrie des Katalysators weitestgehend bestehen bleibt. Mit steigender Reaktionstemperatur ( $T_{\text{Max}}$  während eines transienten Experiments) setzen jedoch Sinterprozesse ein, die eine Strukturierung und Rekristallisation der zuvor glatten Oberfläche bewirken. Infolgedessen besitzt die bei  $520^\circ\text{C}$  ausgebaut Katalysatorprobe eine besonders ausgeprägte, strukturierte Oberfläche. Auf den REM-Aufnahmen ist die Ausbildung nadelförmige Kristallite deutlich erkennbar, vgl. Abbildung 5-9 (C).

Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der BET-Messungen gestützt. Ausgebauete Mischoxide besitzen im Vergleich zu thermisch unbehandelten Proben eine um etwa 35 % verringerte BET-Oberfläche, wie die in Tabelle 5-3 dokumentierte Gegenüberstellung der Analyseergebnisse belegt.

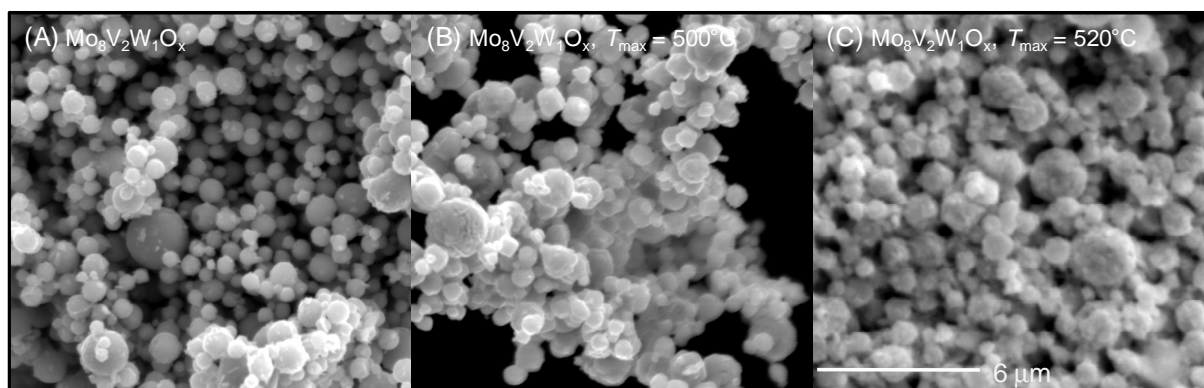


Abbildung 5-9: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Morphologie sprühgetrockneter  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren, REM-Aufnahmen sprühgetrockneter Mischoxide vor der Reaktion (A), nach einem TP-Reaktionsexperiment (3 TP-Zyklen),  $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$  (B),  $T_{\text{Max}} = 520^\circ\text{C}$  (C), 5000-fache Vergrößerung.

Die Zunahme der Kristallinität während eines transienten Experiments wird durch das XRD-Spektrum derselben Ausbauprobe belegt, vgl. Abbildung 5-10.

Nach einem standardmäßig durchgeführten TP-Experiment weist der ausgebaute Katalysator eine Vielzahl von scharfen Reflexen auf. Da die Phasenzusammensetzung quartärer Mischoxidsysteme sehr komplex ist (vgl. Abschnitt 3.3), ist es jedoch nicht möglich die Gesamtheit der sich ausbildenden Phasen eindeutig zu identifizieren. Bei einer durch Abgleich mit XRD-Datenbanken ermittelten Phase handelt es sich um ein Mischoxid der Zusammensetzung  $(\text{Mo}, \text{V}, \text{W})_5\text{O}_{14}$ , das bereits von SCHLÖGL *et al.* als die aktive Phase sprühgetrockneter Mischoxide bei der Acroleinoxidation identifiziert wurde. [Die2001]

Im weiteren Reaktionsverlauf bleibt das XRD-Spektrum unverändert. Wiedereinbau des Katalysators, Fortfahren des Versuchsprogramms ( $\Sigma$ : 5 TP-Reaktionszyklen), Ausbau der Probe und erneute XRD-Messung führen zu einem nahezu unveränderten XRD-Spektrum, vgl. Abbildung 5-10.

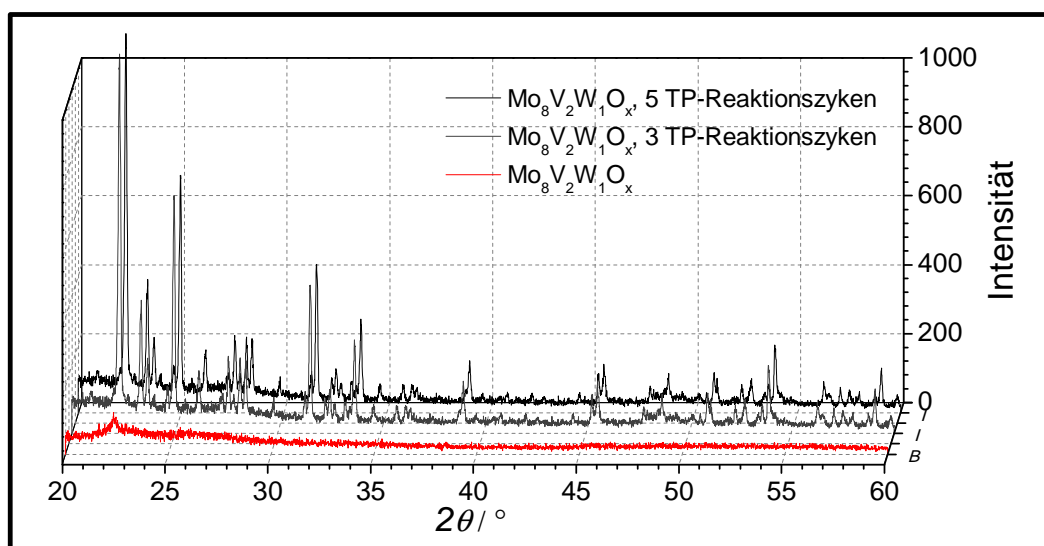


Abbildung 5-10: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Kristallinität sprühgetrockneter  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren, XRD-Aufnahmen des unbehandelten Katalysators sowie der Ausbauprobe nach 3 bzw. 5 TP-Reaktionszyklen,  $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$ .

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass für die Katalyse die sich während des Einfuhrvorgangs ausbildenden, kristallinen Phasen von grundlegender Bedeutung sind.

In Bezug auf die Stabilität lässt sich anhand dieser Ergebnisse ebenfalls aufzeigen, dass die durch Sprühtrocknung hergestellten Mischoxide für die großtechnische Applikationen geeignet sind. Durch thermische Beanspruchung verändert sich die Struktur sprühgetrockneter Katalysatoren nicht.

Das Desaktivierungsverhalten sprühgetrockneter Mischoxide wurde im Rahmen von TP-Desorptionsexperimenten an dem TG/DTA-Versuchsstand sowie durch  $T$ -abhängige XRD-Messungen ermittelt. Diese Experimente bilden die empirische Grundlage zur Festlegung des Temperaturmaximums transienter und stationärer Versuche im Strömungsrohr. Zusätzlich tragen die Ergebnisse zur generellen Beurteilung der thermischen Stabilität sprühgetrockneter Mischoxide bei. Versuchsdetails können in Abschnitt 10.6.1 nachgelesen werden. Die Messungen sind wie folgt konzipiert:

- In TP-Desorptionsexperimenten wurde der temperaturabhängige Massenverlauf während eines konstanten Aufheizvorgangs unter Inertgasatmosphäre auf 700 °C beobachtet. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5-11 gezeigt. Höhere Temperaturen wurden vermieden, da sie zum Metallaustrag aus der Feststoffmatrix führen. [Kun2003]
- Für Aufnahme  $T$ -abhängiger XRDs wird der Katalysator in ein speziell dafür vorgesehenes Probenröhrchen gefüllt, in das Röntgendiffraktometer eingebaut und stufenweise die Temperatur auf 20, 100, 200, 300, 400, 450, 500, 550 und 600 °C erhöht. Vor der Aufnahme eines XRD-Spektrums beträgt die Haltezeit auf jedem Temperaturniveau 30 min. Das Ergebnis dieser Messfolge ist in Abbildung 5-12 dargestellt.

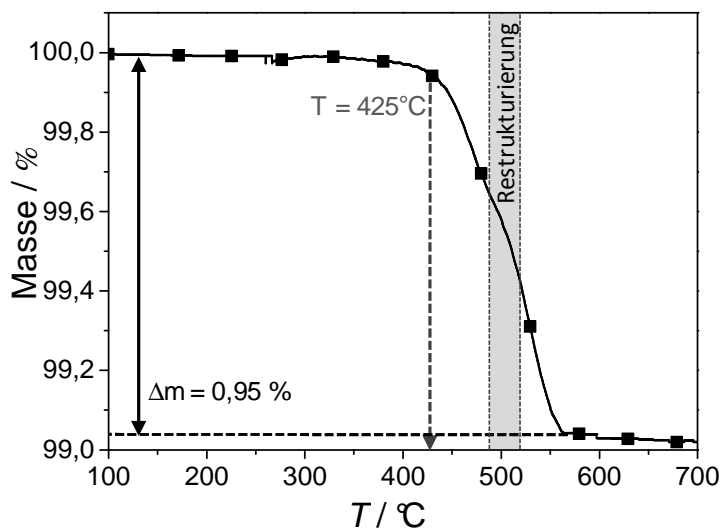


Abbildung 5-11: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens sprühgetrockneter Mischoxide im Rahmen einer TP-Desorptionsmessung in der TG/DTA-Apparatur. Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$  Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Der  $T$ -abhängige Massenverlauf zeigt, dass bei einer Temperatur von etwa 425 °C eine deutliche Massenabnahme einsetzt. Bei etwa 525 °C, nach einem Massenverlust von etwa 0,95 %, wird ein erneut konstantes Niveau erreicht.

Die Massenänderung im Bereich bis 500 °C beträgt etwa 0,45 % und geht darauf folgend in einen steileren, d.h. thermisch instabileren Bereich, über. Gleichzeitig erhöht sich bei dieser Temperatur die Kristallinität der Probe, wie aus den Spektren der  $T$ -abhängigen XRD-Messung hervorgeht, vgl. Abbildung 5-12. In Verbindung mit den Ergebnissen der thermischen Analyse weist dieses Verhalten auf eine einsetzende Desaktivierung infolge struktureller Veränderungen, d.h. Rekristallisation, hin.

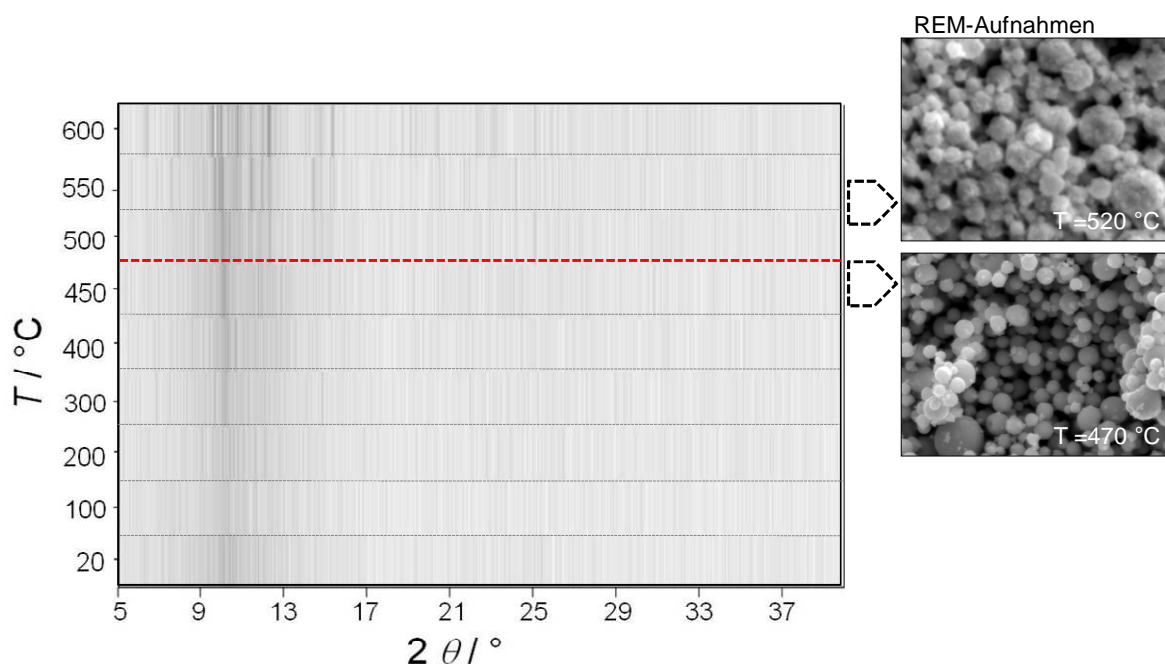


Abbildung 5-12: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens sprühgetrockneter Mischoxide im Rahmen  $T$ -abhängiger XRD-Messungen.

Im Hinblick auf die Stabilität sprühgetrockneter Katalysatoren wird aus diesen Versuchen abgeleitet, dass sprühgetrocknete Mischoxide bis 500 °C thermisch beständig sind. Höhere Temperaturen führen zu irreversiblen, strukturellen Veränderungen. Die Reaktionstemperatur wird infolgedessen auf den Temperaturbereich bis 500 °C begrenzt.

## 5.2.2 Basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide

### (A) $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ + Base, initial

Um morphologische bzw. strukturelle Unterschiede zwischen basisch modifizierten Mischoxiden und dem Referenzsystem aufzuweisen, werden diese Katalysatoren auf die gleiche Weise wie zuvor das sprühgetrocknete Oxid charakterisiert.

Aufgrund ihrer Bedeutung für den späteren, katalytischen Prozess, werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse MgO-basierter Mischoxide diskutiert. Falls nicht anders erwähnt, liegt

der Basenanteil bei 2,5 wt-%. Die eingeschränkte Darstellung ist im Rahmen dieser Arbeit zulässig, da die strukturellen Charakteristika basischer Katalysatoren durch die Art der Base nicht beeinflusst werden wie Vergleichsmessungen belegen, vgl. Abschnitt 10.7.1.

Anhand der REM-Aufnahmen eines mit Magnesiumoxid dotierten Mo/V/W-Mischoxids wird deutlich, dass sich durch die mechanische Mischung mit Basen die Morphologie des basisch modifizierten Katalysators nicht verändert, vgl. Abbildung 5-13. Die Partikel sind weiterhin von sphärischer Gestalt und die Anwesenheit der Base ist auf den hochaufgelösten Bildern optisch nicht nachzuweisen. EDX-Analysen derselben Katalysatorprobe bestätigen jedoch die Anwesenheit von Magnesiumoxid auf der Katalysatoroberfläche, vgl. Abbildung 5-13 (rechts).

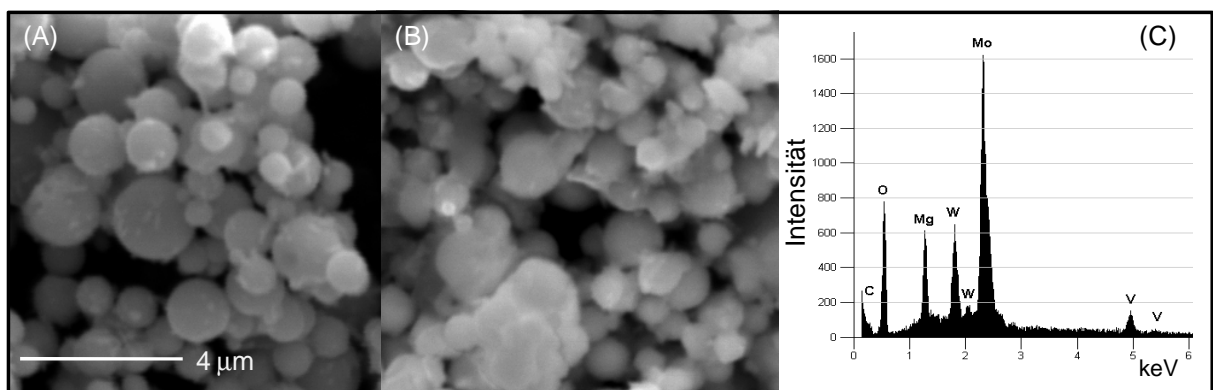


Abbildung 5-13: REM-Aufnahmen des sprühgetrockneten, unbehandelten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysators (A) und nach der Zumischung von  $\text{MgO}$  (2,5 wt-%) (B) sowie der Elementverteilung des in (B) gezeigten basisch modifizierten Mischoxids, basierend auf einer EDX-Analyse, 7500-fache Vergrößerung.

Diese Beobachtung, d.h. die unveränderte Struktur basischer Mischoxide, deckt sich mit den Ergebnissen der XRD-Messungen derselben Katalysatorprobe, vgl. Abbildung 5-14. Die Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme verdeutlicht, dass die röntgenamorphe Struktur basisch modifizierter Mischoxide erhalten bleibt. Der Vergleich mit dem XRD-Spektrum von Magnesiumoxid bestätigt zudem, dass die schwachen Reflexe bei  $35^\circ$  bzw.  $42^\circ$  der zugemischten Base zuzuordnen sind. Die Ausbildung neuer Mischphasen auf tribochemischem Weg kann daher ausgeschlossen werden. Mischoxid und Base liegen nebeneinander vor.

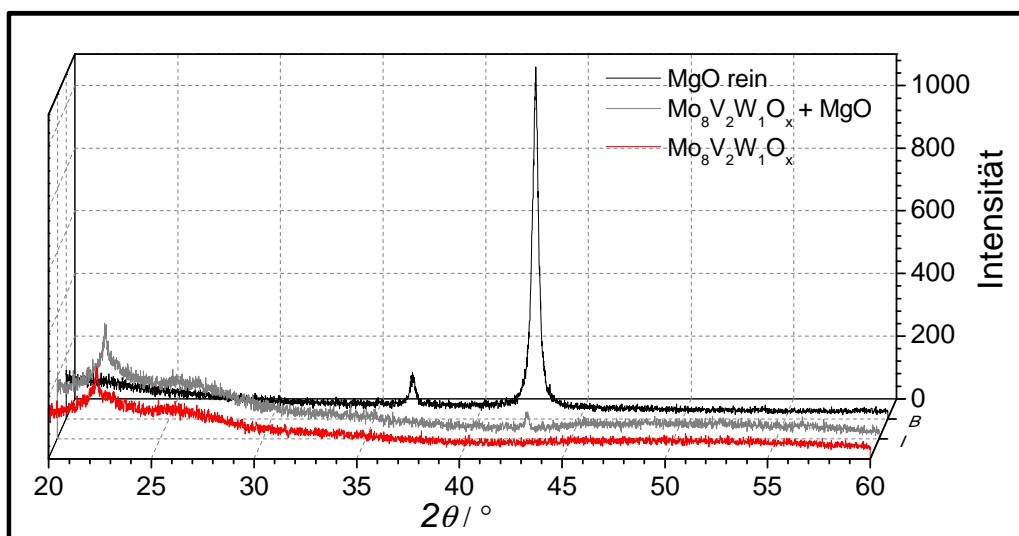


Abbildung 5-14: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme des sprühgetrockneten Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>-Katalysators (rot), des verwendeten Magnesiumoxids (schwarz) sowie des basisch modifizierten Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>-Katalysators (2,5 wt-% MgO) (grau).

BET-Messungen zeigen, dass sich die spezifische Oberflächen basischer Mischoxide, unabhängig von der Art des Additivs, im Vergleich zur Referenz und im Rahmen der Messungenauigkeit ( $\pm 10 \%$ ) verringern, vgl. Tabelle 5-4. Die Abnahmen der spezifischen Oberflächen nimmt mit steigendem Basenanteil zu.

Tabelle 5-4: BET-Oberflächen basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide sowie der Reinsubstanzen (vR = vor Reaktion)

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,sprüh.</sub> , vor Reaktion, vR	8
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,sprüh.</sub> + MgO - 100 mol-%, vR	6
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,sprüh.</sub> + MgO - 200 mol-%, vR	5
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,sprüh.</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - 100 mol-%, vR	5
MgO rein	36
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> rein	15

Diese Beobachtung steht zunächst im Widerspruch mit dem Ergebnis erster Abschätzungen zur Oberflächenbestimmung. Da die in diesem Zusammenhang verwendeten Basen höhere spezifische Oberflächen als das sprühgetrocknete Mischoxid aufweisen, sollte eine mechanische Mischung beider Komponenten ebenfalls eine höhere BET-Oberfläche besitzen, vgl. Tabelle 5-4. Dies wird allerdings nicht beobachtet. Daraus wird abgeleitet, dass die Base Poren am Mischoxid zusetzt, Aktivzentren blockiert und auf diese Weise die Oberfläche verringert. Eine mögliche Konsequenz, die sich aus dieser Beobachtung ableitet ist, dass sich die katalytische Performance basisch modifizierter Mischoxide im Vergleich zum sprüh-



getrockneten Referenzsystem verschlechtert. Diese Frage wird im weiteren Verlauf der Arbeit in Abschnitt 7.5.2 aufgegriffen.

### **(B) $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{Base}$ , after reaction**

Analog zu sprühgetrockneten Katalysatoren führen Restrukturierungsvorgänge bzw. Einfahrprozesse zu morphologischen Änderungen. Anhand der in Abbildung 5-15 gezeigten REM-Aufnahmen wird deutlich, dass innerhalb des ersten TP-Reaktionszyklus Rekristallisationsprozesse stattfinden, die durch die Ausbildung nadelförmiger Kristallite auf der zuvor glatten Oberfläche deutlich sichtbar werden. Im Vergleich zu der sprühgetrockneten Referenz ist dieser Vorgang deutlich stärker ausgeprägt wie die Gegenüberstellung in der folgenden Graphik belegt.

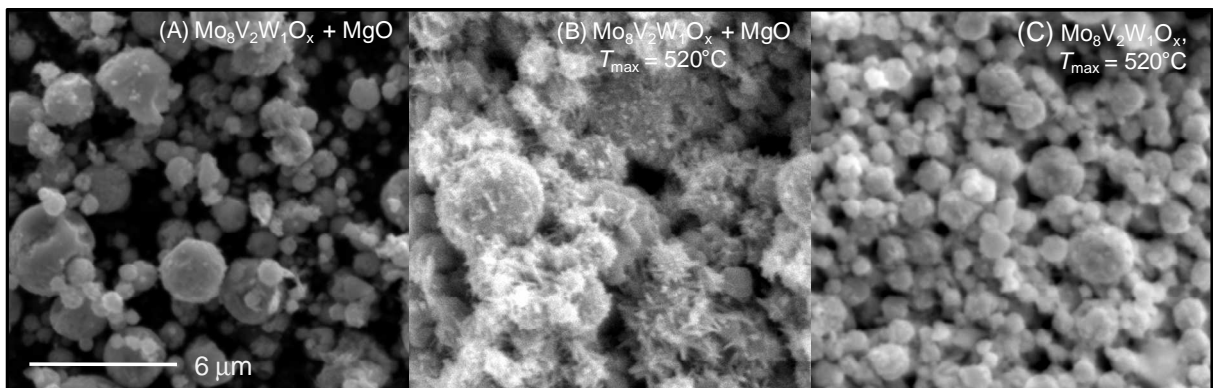


Abbildung 5-15: Ermittlung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die Morphologie basisch modifizierter Katalysatoren ( $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$ ). Gegenüberstellung der REM-Aufnahmen eines unbehandelten, basisch modifizierten Katalysators (A) und der dazugehörigen Ausbauprobe,  $T_{\text{Max}} = 520^\circ\text{C}$  (B) sowie des ausgebauten Referenzsystems,  $T_{\text{Max}} = 520^\circ\text{C}$  (C), 5000-fache Vergrößerung.

Die XRD-Analysen betreffend äußert sich die Restrukturierung basischer Mischoxide in der Ausbildung scharfer Reflexe und belegt die bereits optisch nachgewiesene Rekristallisation dieses Katalysatorsystems, vgl. Abbildung 5-15. Der Vergleich der Reflexpositionen mit denen sprühgetrockneter Mischoxide zeigt zudem, dass sich die im Rahmen des Einfahrvorgangs ausbildenden Mischoxidstrukturen nur geringfügig unterscheiden, vgl. Abbildung 5-16. Dieses Ergebniss weist somit darauf hin, dass sich durch die Zumischung von MgO die Struktur basisch modifizierter Mischoxide nicht signifikant ändert. Die Ausbildung neuer Phasen wird nicht beobachtet. Ein verändertes Reaktionsverhalten, d.h. ein modifiziertes Produktspektrum, wird basierend auf diesen Ergebnissen daher nicht erwartet.

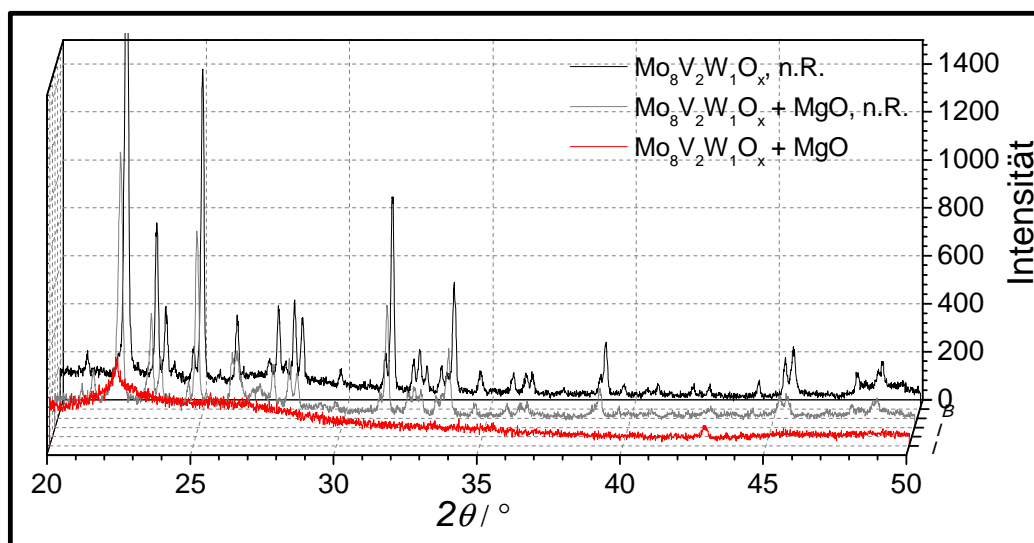


Abbildung 5-16: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme basisch modifizierter Katalysatoren (2,5 wt-% MgO) vor (rot) und nach einem TP-Reaktionsexperiment (grau) sowie des Diffraktogramms des ausgebauten Referenzkatalysators  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ , sprüh. (schwarz), Ausbau nach je 3 TP-Reaktionszyklen,  $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$ .

Im Vergleich zu sprühtrockneten Katalysatoren besitzen basisch modifizierte Mischoxide eine verminderte thermische Stabilität. Die im Rahmen transienter Desorptionsexperimente in der TG/DTA-Apparatur ermittelten Thermogramme zeigen, dass die Massenabnahmen bei niedrigeren Temperaturen einsetzen ( $\Delta T = 30 - 85^\circ\text{C}$ ), vgl. Abbildung 5-17. Besonders stark ausgeprägt ist die durch die Zumischung von Natriumcarbonat ausgelöste Destabilisierung.

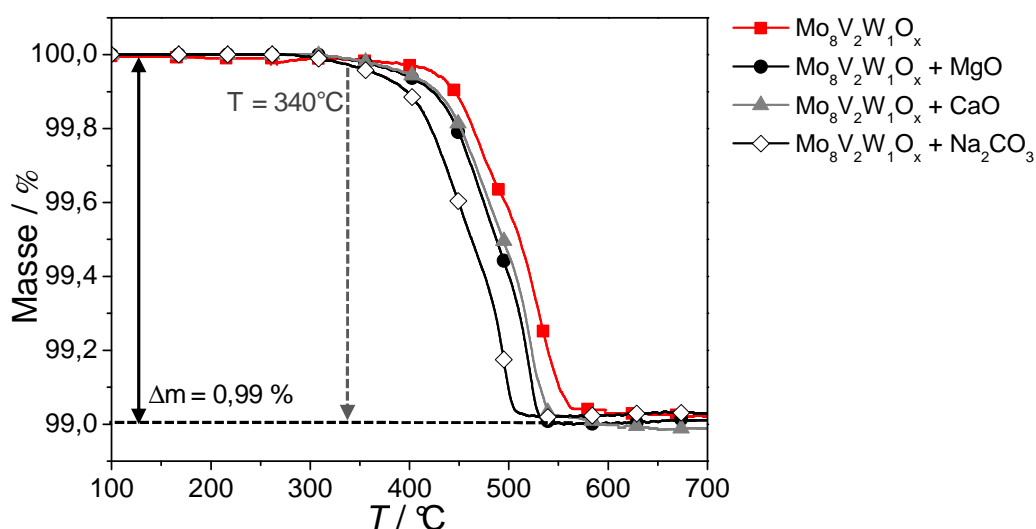


Abbildung 5-17: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens basisch modifizierter Mischoxide im Rahmen von TP-Desorptionsexperimenten in der TG/DTA-Apparatur. Einwaage: 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x + 0,125$  mmol Base, vgl. Abschnitt 10.6.

---

Im Hinblick auf die Eignung als Teerentfernungskatalysator ist basierend auf diesen Ergebnissen zu überprüfen, ob basisch modifizierte Mischoxide eine stark verminderte Stabilität aufweisen und unter Reaktionsbedingungen rasch deaktivieren.

### 5.2.3 Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

#### (A) $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{geträgert}}$ , initial

Ein wichtiges Charakteristika geträgerter Katalysatoren ist die spezifische Oberfläche. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl die Oberflächen der geträgerten Katalysatoren mit einer Mischoxidbeladung von 10 wt-% als auch die spezifischen Oberflächen der reinen Trägermaterialien durch Stickstoffadsorption bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-5 zusammengefasst.

Tabelle 5-5: BET-Oberflächen der reinen Trägermaterialien sowie der geträgerten Mischoxide mit einer Beladung von 10 wt-%.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\Delta$ / %
TiO <sub>2</sub> Hombikat	57	TiO <sub>2</sub> Hombikat, 10 wt-%	49	14,0
TiO <sub>2</sub> Nano	84	TiO <sub>2</sub> Nano, 10 wt-%	69	17,9
TiO <sub>2</sub> Anatas	11	TiO <sub>2</sub> Anatas, 10 wt-%	9,5	13,6
TiO <sub>2</sub> Rutil	10	TiO <sub>2</sub> Rutil, 10 wt-%	8	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 wt-%	126	17,6
CeO <sub>2</sub>	38	CeO <sub>2</sub> , 10 wt-%	31	18,4
MgO	53	MgO, 10 wt-%	44	17,0
SiO <sub>2</sub>	170	SiO <sub>2</sub> , 10 wt-%	155	8,8
ZrO <sub>2</sub>	47	ZrO <sub>2</sub> , 10 wt-%	41	12,8

Die Messergebnisse verdeutlichen, dass mit Hilfe des Incipient-Wetness-Verfahrens Mo/V/W-Katalysatoren mit hoher, spezifischer Oberfläche synthetisiert werden können. Lediglich die auf TiO<sub>2</sub> Anatas bzw. TiO<sub>2</sub> Rutil geträgerten Katalysatoren besitzen eine ähnlich geringe Oberfläche wie das sprühgetrocknete Mischoxid. Im Vergleich zu dem reinen Trägermaterial verringern sich durch den Imprägniervorgang die BET-Oberflächen um etwa 9 - 20 %.

Wie am Beispiel von auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerten Mischoxiden aufgezeigt werden kann, nimmt mit steigender Beladung die spezifische Oberfläche kontinuierlich ab, da sich mit zunehmendem Mischoxidanteil die innere Oberfläche verringert und Poren des Trägermaterials verschlossen werden, vgl. Tabelle 5-6.

Tabelle 5-6: BET-Oberflächen auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerter Mischoxide.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
TiO <sub>2</sub> Hombikat, rein	57
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 5 wt-%	53
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 10 wt-%	49
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 20 wt-%	45

Die Oberflächenstruktur geträgerter Mischoxide ist äußerst komplex und soll exemplarisch am Beispiel geträgerter Titandioxide diskutiert werden. Bei dem im Detail untersuchten System

handelt es sich um ein Titandioxid mit der vom Hersteller angegebenen Bezeichnung  $\text{TiO}_2$  Hombikat, welches in der Anatas-Modifikation vorliegt, vgl. Abschnitt 10.4.2.

Die Wahl dieses Trägermaterials ist insbesondere auf die Ergebnisse kinetischer Untersuchungen im PFR zur Benzoloxidation zurückzuführen. Bei der oxidativen Teerentfernung zeigen auf Titandioxid geträgerte Mischoxide die mit Abstand beste Performance, vgl. Abschnitt 7.6.1. Zudem konnte durch ergänzende Analyse belegt werden, dass die im Folgenden beschriebenen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften geträgerter Mischoxide, auch für die hier nicht explizit erwähnten Trägermaterialien allgemeingültigen Charakter besitzen.

Die Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme des geträgerten Mischoxids vor und nach einer TP-Reaktion mit dem Diffraktogramm des reinen Trägermaterials verdeutlicht, dass die detektierten Reflexe des auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Katalysators ausschließlich vom Trägermaterial und nicht von Mischoxidspezies stammen, vgl. Abbildung 5-18. Das Diffraktogramm des Trägers unterscheidet sich von dem des geträgerten Mischoxids ausschließlich in den Reflexintensitäten, die bedingt durch unterschiedliche Messzeiten variieren.

Bezugnehmend auf die morphologischen Eigenschaften geträgerter Mischoxide deuten diese Beobachtung, speziell das Fehlen weiterer Reflexe, darauf hin, dass das Mischoxid entweder Geometrien im nanoskaligen Bereich aufweist, nahezu isoliert auf der Oberfläche vorliegt oder röntgenamorphe Strukturen besitzt. Anderenfalls wäre die Struktur durch Röntgenstrukturanalyse nachweisbar.

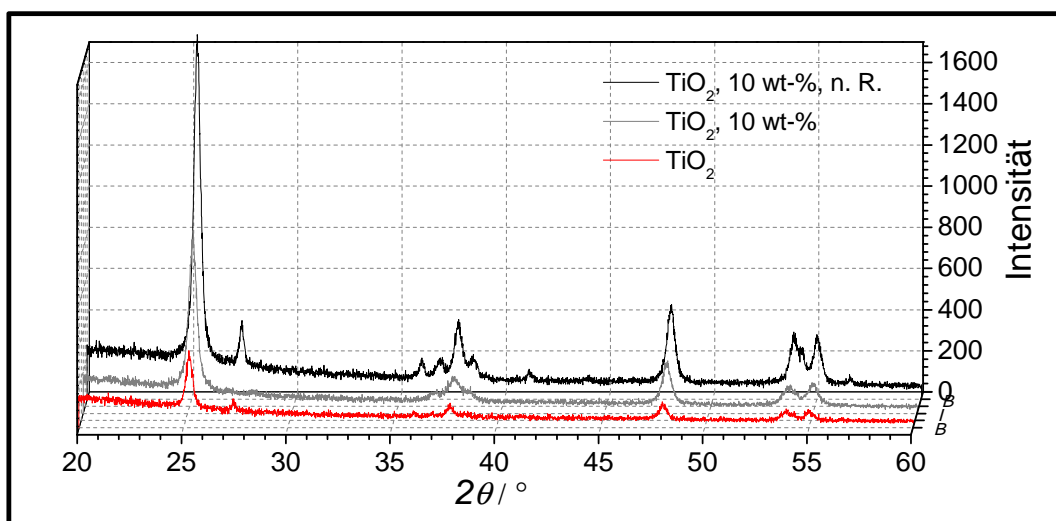


Abbildung 5-18: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme auf  $\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$  geträgerter Mischoxid-Katalysatoren (Beladung: 10 wt-%) vor (grau) und nach einem TP-Reaktions-experiment (schwarz) sowie des reinen Trägermaterials (rot), Ausbau nach 3 TP-Reaktionszyklen,  $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$ .

H-REM-Aufnahmen geträgerter und mit Gold besputterter Titandioxide bestätigen das Vorhandensein sehr kleiner, ca. 10 - 20 nm großer, röntgenamorpher und daher mittels XRD-Messung nicht detektierbarer Partikel auf der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche, vgl. Abbildung 5-19.

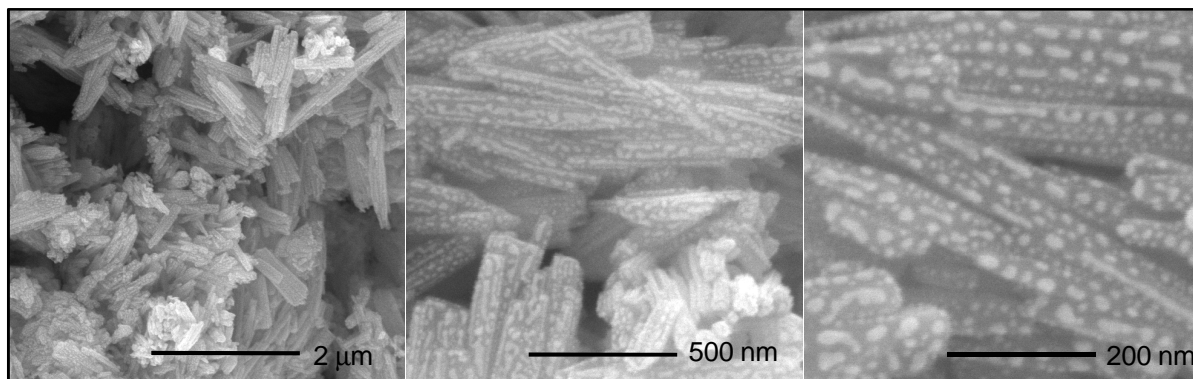


Abbildung 5-19: H-REM-Aufnahmen geträgerter und mit Gold besputterter  $\text{TiO}_2$ -Katalysatoren (Beladung: 10 wt-%).

#### **$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , geträgert, after reaction**

Der nach einem TP-Experiment ausgebaute, geträgerte Katalysator weist im Vergleich zu dem Ausgangssystem zusätzliche Reflexe auf, die einem Titandioxid mit Rutil-Modifikation zuzuordnen sind, vgl. Abbildung 5-18.

Der Wechsel der Modifikation durch thermische Behandlung im Fall geträgerter Vanadium- bzw. Molybdänoxide auf Titandioxid ist eine bereits in der Literatur diskutierte Beobachtung. Die dort beschriebene Phasenumwandlung von metastabilen Anatas hin zu Rutil wird durch das Metalloxid katalysiert und setzt bereits bei einer Kalziniertemperatur von etwa 450 °C ein [Buc2009], [Rod2003], [Zha2009]. Infolgedessen ist der sprühgetrocknete, unbehandelte Katalysator aufgrund einer Kalziniertemperatur von 400 °C einphasig, vgl. Abbildung 5-18. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Rutilanteil zu. Das XRD-Spektrum des ausgebauten Trägerkatalysators ( $T_{\text{max}} = 500\text{ °C}$ ) belegt diese These.

Im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren zeichnen sich geträgerte Mischoxide durch eine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Wie anhand der in Abbildung 5-20 gezeigten Gegenüberstellung der temperaturabhängiger Massenverläufen (Ergebniss der thermischen Analysen in der TG/DTA-Apparatur) zu erkennen ist, setzt im Fall geträgerter Mischoxide die Massenabnahme bei messbar höheren Temperaturen ein ( $\Delta T = + 140\text{ °C}$ ). Diese Beobachtungen lassen daher auf eine verbesserte, thermische Beständigkeit schließen.

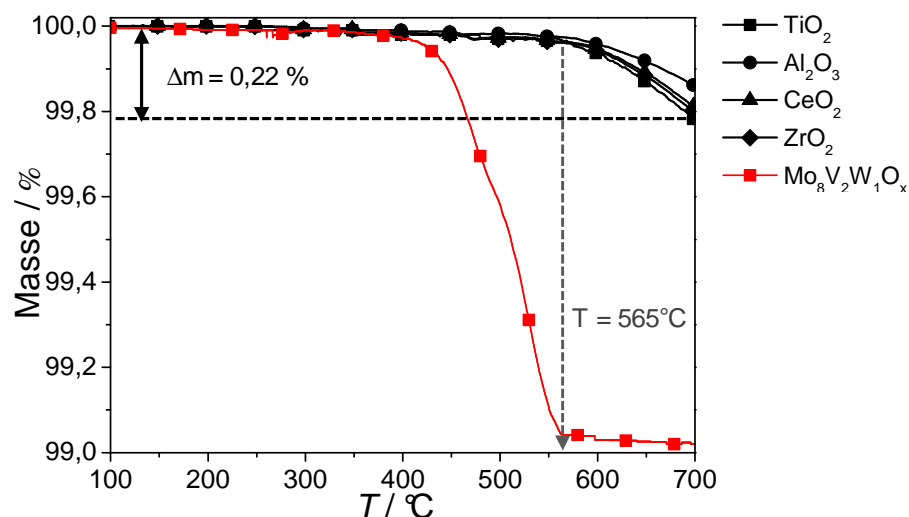


Abbildung 5-20: Bestimmung der Stabilität geträgerter Mischoxide (Beladung 10 wt-%) im Rahmen von TP-Desorptionsexperimenten an der TG/DTA-Apparatur, vgl. Abschnitt 10.6. Aufgrund des ähnlichen Desaktivierungsverhaltens geträgerter Mischoxide beschränkt sich die obige Auswertung auf ausgewählte Trägermaterialien.

Die nachgewiesene, thermische Beständigkeit deckt sich mit den Ergebnissen der BET-Messungen ausgebauter Trägerkatalysatoren, vgl. Tabelle 5-7. Während bei sprühgetrockneten und basisch modifizierten Mischoxiden ab 500 °C Sinterprozesse eine signifikanten Reduktion der spezifischen Oberfläche auslösen, unterscheiden sich die BET-Oberflächen geträgerter Mischoxidkatalysatoren vor bzw. nach einem TP-Experiment im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht.

Tabelle 5-7: Einfluss der Temperaturbehandlung auf die BET-Oberfläche geträgerter Mischoxide.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 10 wt-%, vR	49
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 10 wt-%, nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 500$ °C	48
TiO <sub>2</sub> Hombikat, 10 wt-%, nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 550$ °C	49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 wt-%, vR	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 wt-%, nach TP-Reaktion, $T_{Max} = 500$ °C	48

#### 5.2.4 Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide

##### Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x,hydrothermal</sub>, initial

Im direkten Vergleich mit sprühgetrockneten Mischoxiden besitzen hydrothermal präparierte Katalysatoren eine schwammartige Struktur. Bei ausreichender Vergrößerung erkennt man

auf den in Abbildung 5-21 gezeigten REM-Aufnahmen, dass sich im Vergleich zur Referenz nadelförmige Kristalle von etwa 3 µm Länge, anstatt sphärischer Partikel, ausbilden.

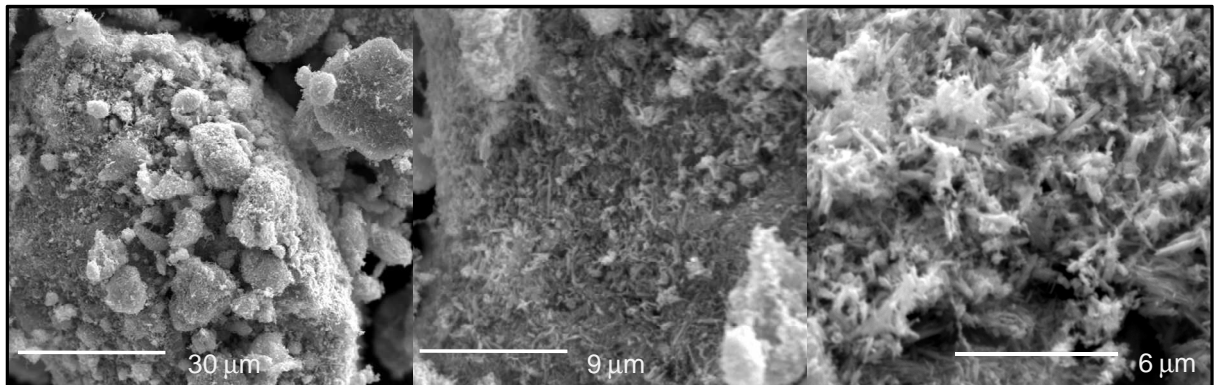


Abbildung 5-21: REM-Aufnahmen eines hydrothermal synthetisierten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysators: 1000-fache (links), 3000-fache (mitte) und 5000-fache Vergrößerung (rechts).

Diese Beobachtung, eine starke Facettierung der Oberfläche, deckt sich mit den Ergebnissen der BET-Messungen und erklärt dadurch die hohen spezifischen Oberflächen hydrothermal synthetisierter Katalysatoren, vgl. Tabelle 5-8. Diese sind bei gleicher Stöchiometrie etwa fünfmal größer als die BET-Oberflächen sprühgetrockneter Mischoxide.

Tabelle 5-8: BET-Oberflächen hydrothermal synthetisierter  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$ - vor Reaktion	44
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}$ - vor Reaktion	9
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$ - nach TP-Reaktion, $T_{\text{Max}} = 500^\circ\text{C}$	42
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$ - nach TP-Reaktion, $T_{\text{Max}} = 520^\circ\text{C}$	22

Des Weiteren geht aus den in Abbildung 5-22 gezeigten Röntgendiffraktogrammen hervor, dass hydrothermal präparierte Mo/V/W-Mischoxide nicht vollständig röntgenamorph sind. Sie weisen kristalline Anteile auf. Aufgrund der strukturellen Vielfalt quartärer Mischoxide sind diese allerdings nicht eindeutig einer definierten Kristallstruktur zuzuordnen. Der Reflex bei  $2\theta = 22,3^\circ$  ist wie auch bei dem sprühgetrockneten Mischoxid der intensivste.



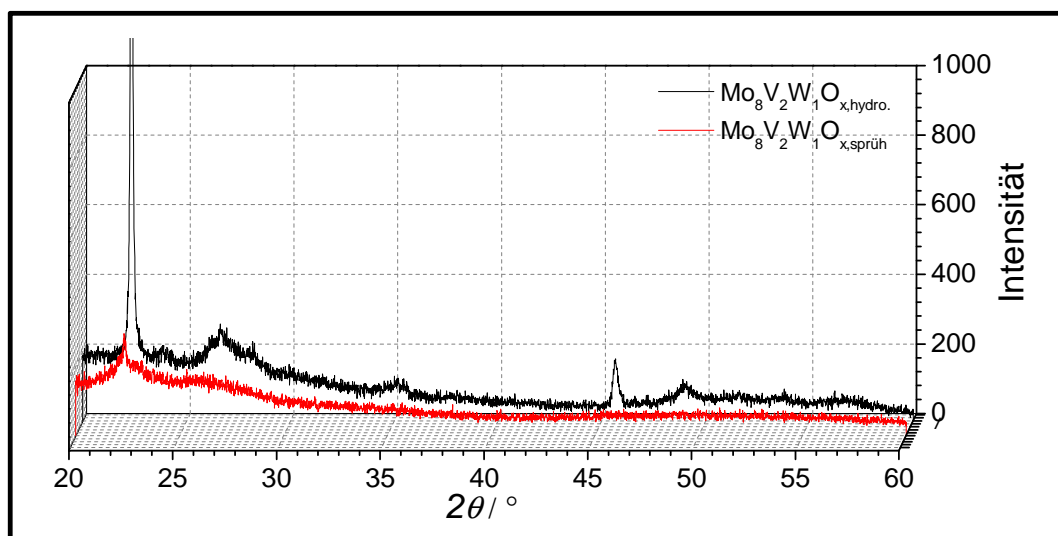


Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme sprühgetrockneter sowie hydrothermal präparierter Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

### $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydrothermal}}$ after reaction

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Charakterisierung sprühgetrockneter Mischoxiden verändert sich die Morphologie hydrothermal synthetisierter Katalysatoren durch Restrukturierungsprozesse während des Einfahrvorgangs. Die Gegenüberstellung der in Abbildung 5-23 gezeigten REM-Aufnahmen von Ausbauproben belegt, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur Sinterprozesse einsetzen, die eine Veränderung der Oberflächenmorphologie auslösen.

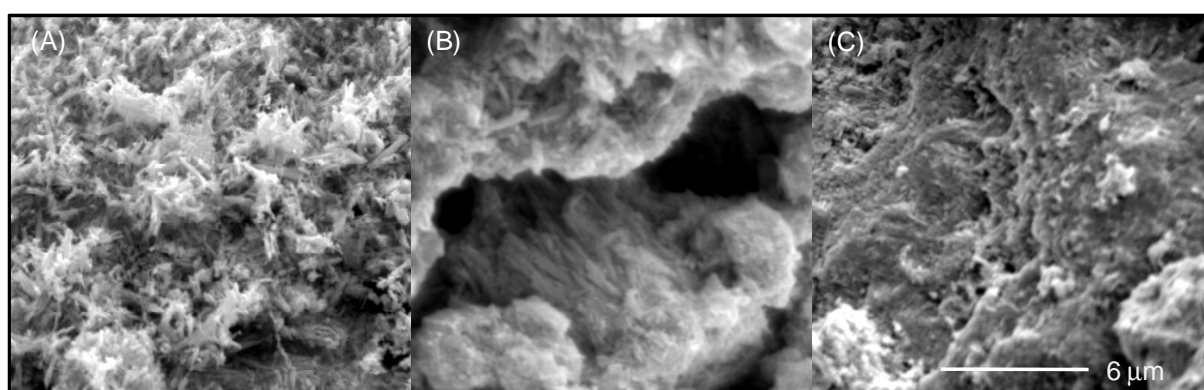


Abbildung 5-23: Einfluss der Temperaturbehandlung auf die Morphologie hydrothermal präparierter Mo/V/W-Katalysatoren, (A) vor der Reaktion, (B) nach einem TP-Reaktionsexperiment,  $T_{\text{Max}} = 500\text{ °C}$ , bzw. (C)  $T_{\text{Max}} = 520\text{ °C}$ , je 3 Zyklen, 5000-fache Vergrößerung.

Die zuvor deutlich erkennbaren, nadelförmigen Strukturen sind bereits bei der in (B) gezeigten Probe, d.h. bei einer maximalen Reaktionstemperatur von  $500\text{ °C}$ , schwächer

ausgeprägt. Bei weiterer Temperaturerhöhung verstärkt sich dieser Effekt. Der in (C) gezeigte Katalysator weist rein optisch nur noch geringe Ähnlichkeiten mit dem Ausgangssystem auf. Die Oberflächenmorphologie ist deutlich glatter und homogener. Kristalline, nadelförmige Strukturen sind nicht mehr zu erkennen.

Diese Feststellung korreliert mit den Ergebnissen der BET-Messungen. Die spezifischen Oberflächen hydrothermaler Mischoxide verringern sich mit Abnahme der schwammartigen Struktur um bis zu 50 % von 44 auf etwa  $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , vgl. Tabelle 5-8.

XRD-Aufnahmen von Ausbauproben hydrothermaler Katalysatoren belegen die Restrukturierung bzw. die in Abbildung 5-23 beobachteten morphologischen Veränderungen. Im Vergleich zu dem frisch präparierten Mischoxid, weist das Diffraktogramm des ausgebauten Katalysators deutlich mehr Reflexe auf, vgl. Abbildung 5-24.

Die unmittelbare Gegenüberstellung mit dem Diffraktogramm des sprühgetrockneten, ausgebauten Mischoxids verdeutlicht zudem, dass die Reflexmuster eingefahrener Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  deutliche Ähnlichkeiten aufweisen, vgl. Abbildung 5-24. Daraus abgeleitet wird die These aufgestellt, dass sich während des Einfahrvorgangs, unabhängig vom Syntheseweg bzw. den Synthesebedingungen, ähnliche, für die Katalyse relevante Phasen ausbilden. Mögliche Aktivitätsunterschiede zwischen den beiden Katalysatoren sind daher allein auf die stark unterschiedlichen BET-Oberflächen zurückzuführen.

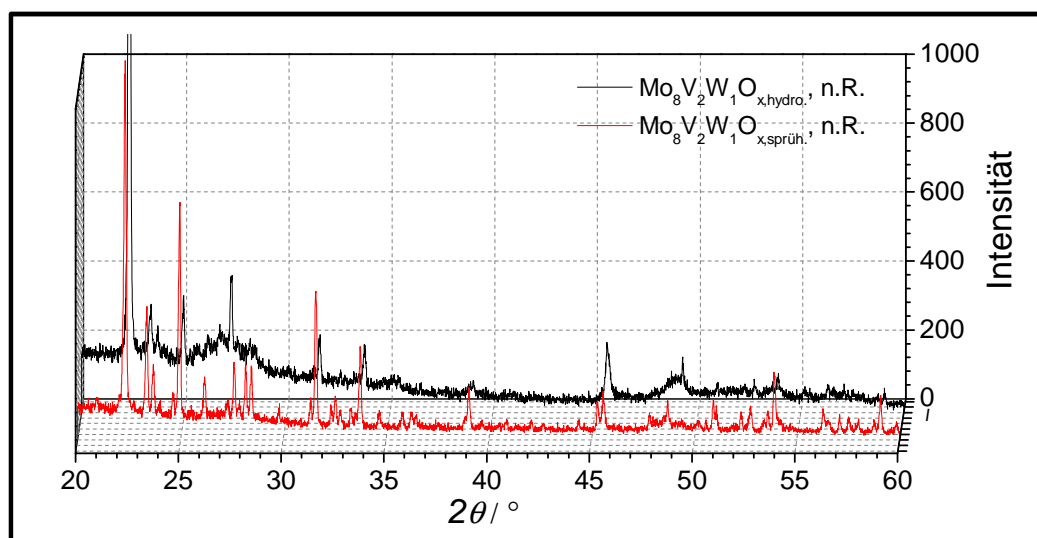


Abbildung 5-24: Vergleich der Röntgendiffraktogramme hydrothermal synthetisierter (schwarz) und sprühgetrockneter Mischoxide (rot) der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  nach einem TP-Reaktionsexperiment, Ausbau nach 3 TP-Reaktionszyklen,  $T_{\text{Max}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Das Desaktivierungsverhalten hydrothermal präparierter Mischoxide wurde abschließend in TP-Desorptionsexperimenten in der TG/DTA-Apparatur und im Rahmen  $T$ -abhängiger XRD-Messungen gesondert untersucht. Das Ergebnis des TP-Desorptionsexperiments sowie die

temperaturabhängigen XRD-Aufnahmen sind in den folgenden Graphiken gezeigt, vgl. Abbildung 5-25 bzw. 5-26.

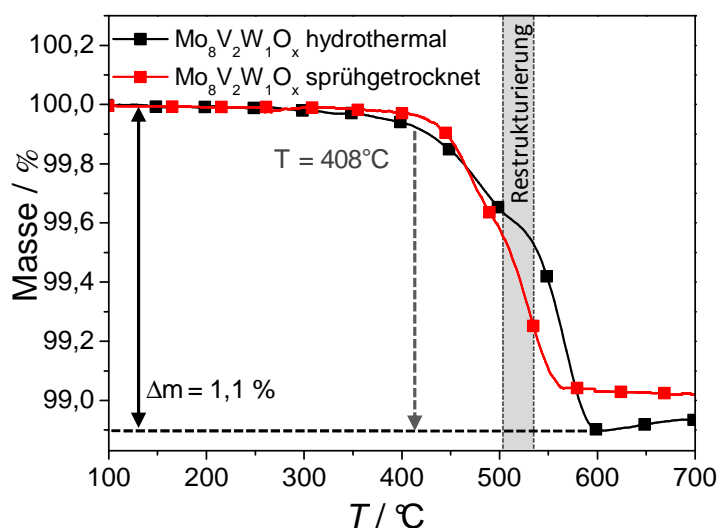


Abbildung 5-25: Bestimmung und Vergleich der Stabilität hydrothermal synthetisierter Mischoxide im Rahmen von TP-Desorptionsexperimenten in der TG/DTA-Apparatur unter den in Abbildung 5-11 beschriebenen Reaktionsbedingungen, vgl. Abschnitt 10.6.

Im Vergleich zu sprühgetrockneten Mischoxiden weist der hydrothermal präparierte Katalysator in TP-Desorptionsexperimenten ein leicht verringerte Stabilität auf. Die Massenabnahme setzt bei ca. 410 °C und somit bei etwa 20 °C niedrigeren Temperaturen ein. Auch der finale Massenverlust ist mit 1,1 % im Vergleich zu dem Referenzsystem um etwa 15 % erhöht. Diese Beobachtungen lassen sich daher als Hinweise für eine schnelle Desaktivierung unter Realbedingungen deuten.

Wie zudem aus den  $T$ -abhängigen XRDs derselben Verbindung hervorgeht, nimmt ab einer Temperatur von 500 °C die Kristallinität hydrothormaler Mischoxide merklich zu, vgl. Abbildung 5-26. Die ergänzend dazu aufgenommenen REM-Aufnahmen ausgebauter, d.h. thermisch behandelter, Katalysatoren verdeutlichen die Restrukturierung hydrothormaler Mischoxide in dem Temperaturbereich, vgl. Abbildung 5-26.

Um eine beschleunigte Desaktivierung hydrothormaler Mischoxide zu vermeiden, wird daher die Reaktionstemperatur kinetischer Untersuchungen ebenfalls auf den Bereich bis 500 °C begrenzt.

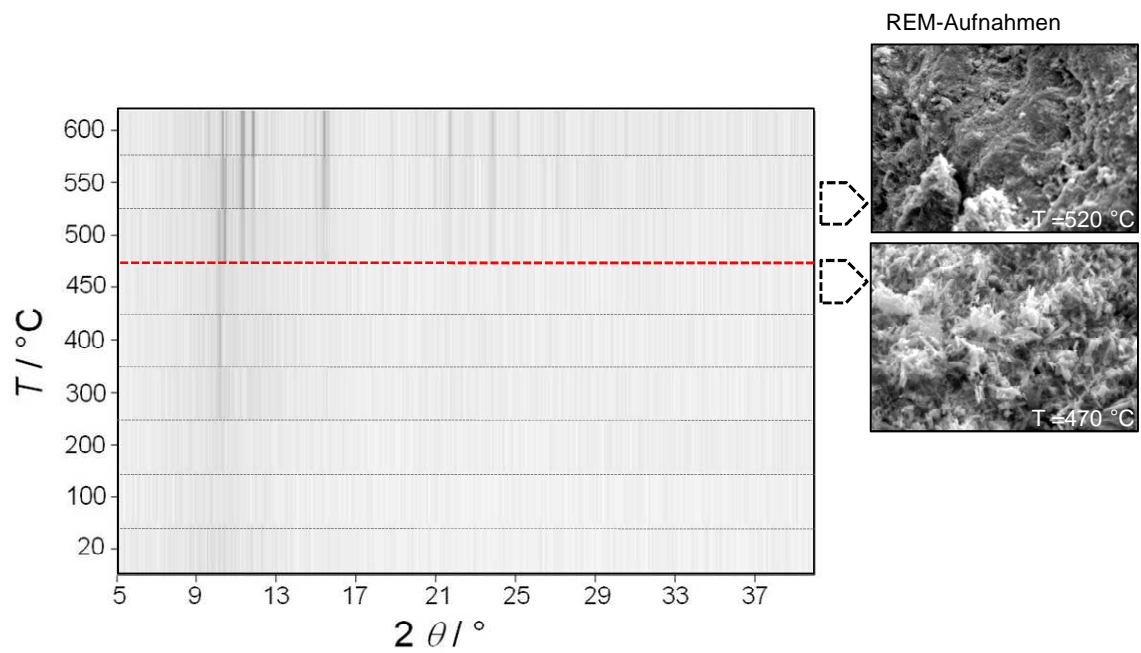


Abbildung 5-26: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens hydrothermal synthetisierter Mischoxide im Rahmen  $T$ -abhängiger XRD-Messungen.

---

## 6 Grundlagen der Auswertung

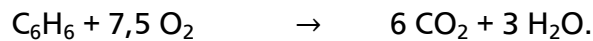
---

### 6.1 Bestimmung des Volumenkorrekturfaktors

Die Auswertung der an der Strömungsrohrapparatur durchgeführten Messungen basiert auf den am Reaktorausgang gemessenen Volumenanteilen der Edukte und Produkte.

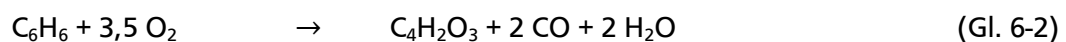
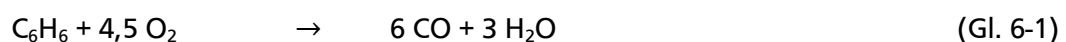
Die durch die Stöchiometrien der ablaufenden Reaktionen bedingte Volumenänderung muss dabei zusätzlich berücksichtigt werden. Dies erfordert demzufolge die Einführung eines Volumenkorrekturfaktors  $f$ .

Dieser Sachverhalt wird im Folgenden am Beispiel der Totaloxidation von Benzol erläutert, die gemäß der folgenden Reaktionsgleichung verläuft:



Bei der Oxidation von Benzol erhöht sich der Gesamtvolumenstrom. Die Zunahme folgt aus der Stöchiometrie und beträgt 0,5 mol pro 6 mol gebildetem  $\text{CO}_2$ .

Der detaillierte Mechanismus der Benzoloxidation lässt sich mit Hilfe von Gl. 6-1 bis Gl. 6-4 beschreiben. Neben der Totaloxidation (Gl. 6-1) wird ebenfalls die partielle Oxidation von Benzol beobachtet, die zur Bildung von Maleinsäureanhydrid (MSA) führt (Gl. 6-2). Die nachgeschaltete Oxidation der Synthesegaskomponenten  $\text{CO}/\text{H}_2$  wird durch Gl. 6-3 bzw. Gl. 6-4 berücksichtigt.



Basierend auf diesen Gleichungen lässt sich die Stoffmengenstromänderung in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts formulieren:

$$\dot{n}_{aus} = \dot{n}_{ein} + \Delta\dot{n}_{\text{Gl. 6-1}} + \Delta\dot{n}_{\text{Gl. 6-2}} + \Delta\dot{n}_{\text{Gl. 6-3}} + \Delta\dot{n}_{\text{Gl. 6-4}} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

$$\dot{n}_{aus} = \dot{n}_{ein} + \frac{7}{12} \cdot \Delta\dot{n}_{\text{CO}} + 0,5 \cdot \Delta\dot{n}_{\text{MSA}} - 0,5 \cdot \Delta\dot{n}_{\text{CO}_2} - 0,5 \cdot \Delta\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Die Stoffmengenstromänderung, die die Abhängigkeit des Ausgangsstroms von der Stoffmengenänderung der an der Reaktion beteiligten Produkte beschreibt, kann mit Hilfe der experimentell zugänglichen Ein- und Ausgangsströme beschrieben werden:

$$\Delta \dot{n}_{MSA} = \dot{n}_{MSA,aus} - \dot{n}_{MSA,ein} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

$$\Delta \dot{n}_{CO} = (\dot{n}_{CO,aus} - \dot{n}_{MSA,ein}) - 2 \cdot \Delta \dot{n}_{MSA} + \Delta \dot{n}_{CO_2} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

$$\Delta \dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2,aus} - \dot{n}_{CO_2,ein} \quad (\text{Gl. 6-9})$$

$$\Delta \dot{n}_{H_2O} = (\dot{n}_{H_2O,aus} - \dot{n}_{H_2O,ein}) - 2 \cdot \Delta \dot{n}_{MSA} - 0,5 \cdot \Delta \dot{n}_{CO} \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Substitution der Stoffmengenstromänderungen in Gl. 6-6 führt zu Gl. 6-11:

$$\begin{aligned} \dot{n}_{aus} = & \dot{n}_{ein} - \frac{1}{6} \cdot (\dot{n}_{MSA,aus} - \dot{n}_{MSA,ein}) + \frac{5}{6} \cdot (\dot{n}_{CO,aus} - \dot{n}_{CO,ein}) \\ & + \frac{1}{3} \cdot (\dot{n}_{CO_2,aus} - \dot{n}_{CO_2,ein}) - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{H_2O,aus} - \dot{n}_{H_2O,ein}). \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-11})$$

Unter Annahme idealer Bedingungen lassen sich die Stoffmengenströme in Volumenströme umrechnen. Gleichzeitig wird postuliert, dass die Konzentrationen der verwendeten Gase temperaturunabhängig sind und der Druckverlust entlang der Schüttung vernachlässigbar gering ist. Dadurch vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{aus} = & \dot{V}_{ein} - \frac{1}{6} \cdot (\dot{V}_{MSA,aus} - \dot{V}_{MSA,ein}) + \frac{5}{6} \cdot (\dot{V}_{CO,aus} - \dot{V}_{CO,ein}) \\ & + \frac{1}{3} \cdot (\dot{V}_{CO_2,aus} - \dot{V}_{CO_2,ein}) - \frac{1}{2} \cdot (\dot{V}_{H_2O,aus} - \dot{V}_{H_2O,ein}). \end{aligned} \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 6-13 lassen sich die Volumenströme der einzelnen Komponenten in deren Volumenanteile  $\varphi_i$  umrechnen. Mathematische Umformung führt zu dem gesuchten Ausdruck des Volumenkorrekturfaktors  $f$ .

$$\dot{V}_i = \varphi_i \cdot \dot{V} \quad (\text{Gl. 6-13})$$

$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} \cdot \frac{1 + \frac{1}{6}\varphi_{MSA,ein} - \frac{5}{6}\varphi_{CO,ein} - \frac{1}{3}\varphi_{CO_2,ein} + \frac{1}{2}\varphi_{H_2O,ein}}{1 + \frac{1}{6}\varphi_{MSA,aus} - \frac{5}{6}\varphi_{CO,aus} - \frac{1}{3}\varphi_{CO_2,aus} + \frac{1}{2}\varphi_{H_2O,aus}} \quad (\text{Gl. 6-14})$$

$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} \cdot f \quad (\text{Gl. 6-15})$$

$$f = \frac{1 + \frac{1}{6}\varphi_{MSA,ein} - \frac{5}{6}\varphi_{CO,ein} - \frac{1}{3}\varphi_{CO_2,ein} + \frac{1}{2}\varphi_{H_2O,ein}}{1 + \frac{1}{6}\varphi_{MSA,aus} - \frac{5}{6}\varphi_{CO,aus} - \frac{1}{3}\varphi_{CO_2,aus} + \frac{1}{2}\varphi_{H_2O,aus}} \quad (\text{Gl. 6-16})$$

## 6.2 Umsatz, Selektivität und Ausbeute

### Oxidation der Teermodellkomponente Benzol

Die katalytische Performance eines Katalysators wird durch die Kenngrößen Umsatz, Selektivität bzw. Ausbeute und Lebensdauer bestimmt.

Bei der Oxidation der Teermodellkomponente wird neben der Totaloxidation auch die partielle Oxidation von Benzol beobachtet, die zur Bildung von Maleinsäureanhydrid (MSA) führt. In einer Folgereaktion kann MSA vollständig umgesetzt werden, wie das in Abbildung 6-1 gezeigte Reaktionsschema verdeutlicht.

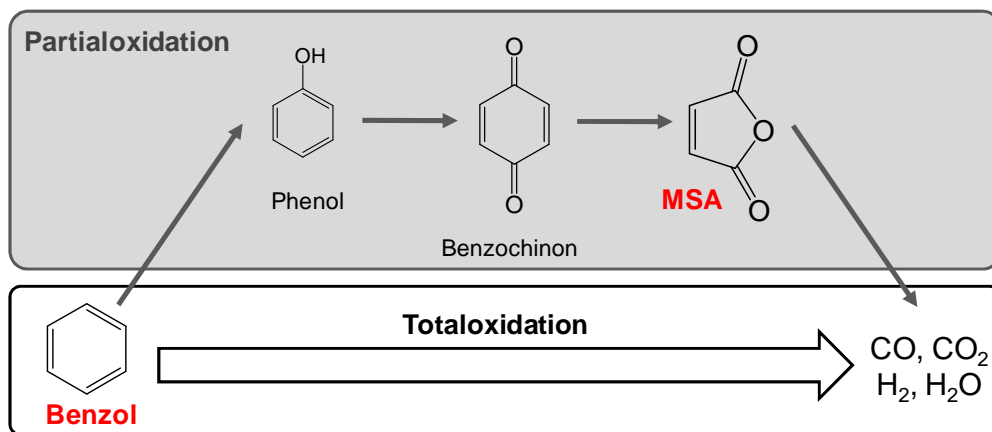
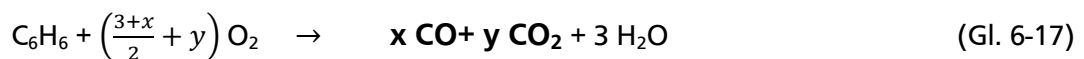
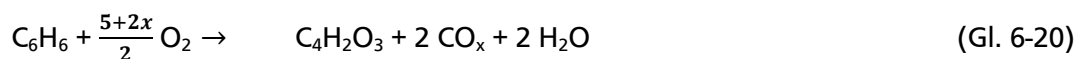


Abbildung 6-1: Reaktionsnetz der Oxidation der Teermodellkomponente Benzol.

Das Reaktionsnetz in Abbildung 6.1 verdeutlicht, dass nicht nachgewiesen werden kann, ob gebildetes CO bzw. CO<sub>2</sub> aus der Total- bzw. der Partialoxidation von Benzol stammt. Die Bildungshistorie der Totaloxidationsprodukte ist nicht eindeutig. Gl. 6-17 und Gl. 6-18, die die Produktverteilungen der Total- bzw. Partialoxidation beschreiben, verdeutlichen diese Problematik.

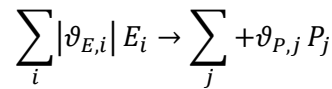


Die Einführung der Konstanten CO<sub>x</sub>, die die Produkte der Totaloxidation CO<sub>2</sub> und CO zusammenfasst, vereinfacht die obigen Reaktionsgleichungen zu:



Für die weitere Berechnung von Umsatz, Selektivität bzw. Ausbeute und die Beschreibung der katalytischen Performance führt die Einführung dieses Koeffizienten dazu, dass nicht zwischen den Selektivitäten bzw. Ausbeuten der einzelnen Edukte, d.h. CO, CO<sub>2</sub> und MSA, sondern nur zwischen den Selektivitäten bzw. Ausbeuten der Totaloxidation  $S/A_{CO_x}$  und der partiellen Oxidation  $S/A_{MSA}$  unterschieden wird.

Für eine Reaktion vom allgemeinen Typ:



berechnet sich der Umsatz einer Komponente  $E_i$  zu:

$$U_{E_i} = \frac{\dot{n}_{0,E_i} - \dot{n}_{E_i}}{\dot{n}_{0,E_i}} = 1 - \frac{\dot{n}_{E_i}}{\dot{n}_{0,E_i}} \quad (\text{Gl. 6-21})$$

Unter Annahme idealer Bedingungen ( $p = \text{konst.}$ ,  $T = \text{konst.}$ ) und unter Berücksichtigung des Volumenkorrekturfaktors  $f$  folgt daraus:

$$U_{E_i} = 1 - \frac{\dot{V}_{E_i}}{\dot{V}_{0,E_i}} = 1 - \frac{\varphi_{i,aus}}{\varphi_{i,ein}} \cdot f \quad (\text{Gl. 6-22})$$

bzw. für den auf Benzol bezogenen Umsatz:

$$U_{C_6H_6} = 1 - \frac{\dot{V}_{C_6H_6}}{\dot{V}_{0,C_6H_6}} = 1 - \frac{\varphi_{C_6H_6,aus}}{\varphi_{C_6H_6,ein}} \cdot f. \quad (\text{Gl. 6-23})$$

Für die obige, allgemeingültige Reaktionsgleichung lautet die Definition der Selektivität:

$$S_{P_j} = \frac{|\vartheta_{E_i}|}{\vartheta_{P_j}} \cdot \frac{\dot{n}_{P_j} - \dot{n}_{0,P_j}}{\dot{n}_{0,E_i} - \dot{n}_{E_i}} \quad (\text{Gl. 6-24})$$

Unter der Annahme, dass MSA, CO bzw. CO<sub>2</sub> die einzigen Produkte der oxidativen Umsetzung von Benzol sind, berechnen sich die Selektivitäten der Total- bzw. der Partialoxidation  $S_{CO_x}$  bzw.  $S_{MSA}$  zu:

$$S_{CO_x} = \frac{1}{6} \cdot \frac{(\dot{n}_{CO_x} - 2 \cdot \dot{n}_{MSA})}{\dot{n}_{MSA} + \frac{1}{6}(\dot{n}_{CO_x} - 2 \cdot \dot{n}_{MSA})} \quad (\text{Gl. 6-25})$$

$$S_{MSA} = \frac{\dot{n}_{MSA}}{\dot{n}_{MSA} + \frac{1}{6}(\dot{n}_{CO_x} - 2 \cdot \dot{n}_{MSA})}. \quad (\text{Gl. 6-26})$$



---

Basierend auf diesen Ergebnissen berechnet sich die Ausbeute zu:

$$A_{P_j} = S_{P_j} \cdot U_{E_i}. \quad (\text{Gl. 6-27})$$

Die Grundlagen der Berechnung für die Oxidation der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub>, bzw. des Zwischenproduktes Maleinsäureanhydrid sind analog dazu im Anhang, Abschnitt 10.5.2 erläutert.

### 6.3 Kohlenstoff-, Sauerstoff-, und Wasserstoff-Bilanz

Die Qualität einer Messung wird durch die Elementbilanzen beurteilt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Fehlinterpretationen bezüglich des zu Grunde gelegten Reaktionsschemas vermeiden und Änderungen der Kalibrierfaktoren aufweisen. Zudem können Fehler aufgedeckt werden, die durch apparative Mängel, unzureichende Analytik oder Kalibrierungenauigkeiten auftreten. Allerdings sind nicht nur die bereits aufgezählten Fehlerquellen für eine abweichende Elementbilanz verantwortlich, da auch Verkokungen am Katalysator und Adsorptionseffekte zu einer schlechten Elementbilanz führen.

Die Basis einer Elementbilanz stellt das Atomerhaltungsgesetz dar, wonach die Summe der Atome eines chemischen Elements während einer chemischen Reaktion konstant ist:

$$\dot{n}_{E,aus} = \dot{n}_{E,ein} \rightarrow \frac{\dot{n}_{E,aus}}{\dot{n}_{E,ein}} = 1. \quad (\text{Gl. 6-28})$$

Streng genommen gilt dies nur für stationäre Zustände. Finden z.B. Adsorptionsvorgänge innerhalb des Reaktors statt, so spiegeln sich diese als temporäre Abweichungen in der Elementbilanz wider. Die Elementbilanz bzw. die Abweichung des Quotienten von eins ist in solchen Fällen ein guter Indikator.

In dieser Arbeit werden Reaktionen untersucht, die nur Reaktanden  $A_i$ , bestehend aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, enthalten und mit der allgemeinen Summenformel  $C_xH_yO_x$  beschrieben werden können.

Die Stoffmengenströme jedes Elements lässt sich aus den Stoffmengenströmen der Reaktanden ermitteln. Diese Bilanz auf atomarer Ebene ist im Folgenden für Kohlenstoff erläutert:

$$\dot{n}_{C,aus} = \dot{n}_{C,ein} \rightarrow \frac{\dot{n}_{C,aus}}{\dot{n}_{C,ein}} = 1 \quad (\text{Gl. 6-29})$$

$$\text{mit: } \dot{n}_{C,aus} = \sum_i x_{C_i} \cdot \dot{n}_{A_i,aus}$$

$$\dot{n}_{C,ein} = \sum_i x_{C_i} \cdot \dot{n}_{A_i,ein}$$

Dabei steht  $\dot{n}_{A_i}$  für den Stoffmengenstrom der Komponente  $i$  und  $x_{C_i}$  für die stöchiometrischen Indizes von Kohlenstoff in dieser Komponente.

Bei Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und unter Einführung des Volumenkorrekturfaktors, sowie  $p_{ein} = p_{aus}$  und  $T_{ein} = T_{aus}$  kann die stoffmengenbasierte Gleichung auf Volumenanteile bezogen werden. Dies ist in Gleichung 6-30 am Beispiel der Oxidation von Benzol gezeigt.

$$\begin{aligned}\frac{\dot{n}_{C,aus}}{\dot{n}_{C,ein}} &= \frac{\sum_i x_{C_i} \cdot \varphi_{A_i,aus}}{\sum_i x_{C_i} \cdot \varphi_{A_i,ein}} \cdot f \\ &= \frac{6 \cdot \varphi_{Benzol,aus} + 4 \cdot \varphi_{MSA,aus} + \varphi_{CO,aus} + \varphi_{CO_2,aus}}{6 \cdot \varphi_{Benzol,ein} + 4 \cdot \varphi_{MSA,ein} + \varphi_{CO,ein} + \varphi_{CO_2,ein}} \cdot f\end{aligned}\quad (\text{Gl. 6-30})$$

Die analogen Herleitungen der Sauerstoff- und Wasserstoffbilanz für die Benzoloxidation lauten:

$$\begin{aligned}\frac{\dot{n}_{H,aus}}{\dot{n}_{H,ein}} &= \frac{\sum_i x_{H_i} \cdot \varphi_{A_i,aus}}{\sum_i x_{H_i} \cdot \varphi_{A_i,ein}} \cdot f \\ &= \frac{6 \cdot \varphi_{Benzol,aus} + 2 \cdot \varphi_{MSA,aus} + 2 \cdot \varphi_{H_2O,aus}}{6 \cdot \varphi_{Benzol,ein} + 2 \cdot \varphi_{MSA,ein} + 2 \cdot \varphi_{H_2O,ein}} \cdot f\end{aligned}\quad (\text{Gl. 6-31})$$

und

$$\begin{aligned}\frac{\dot{n}_{O,aus}}{\dot{n}_{O,ein}} &= \frac{\sum_i x_{O_i} \cdot \varphi_{A_i,aus}}{\sum_i x_{O_i} \cdot \varphi_{A_i,ein}} \cdot f \\ &= \frac{\varphi_{H_2O,aus} + 3 \cdot \varphi_{MSA,aus} + \varphi_{CO,aus} + 2 \cdot \varphi_{CO_2,aus}}{\varphi_{H_2O,ein} + 3 \cdot \varphi_{MSA,ein} + \varphi_{CO,ein} + 2 \cdot \varphi_{CO_2,ein}} \cdot f.\end{aligned}\quad (\text{Gl. 6-32})$$

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Anknüpfungspunkte und Strategie

Vorangegangene Arbeiten auf dem Gebiet der katalytisch oxidativen Teerentfernung haben gezeigt, dass sich Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren der Summenformel  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  grundsätzlich zur Teerentfernung aus Rohsynthesegas eignen, da sie die Teermodellkomponente Naphthalin oxidativ umsetzen. Gleichzeitig werden dabei die Synthesegaskomponenten  $\text{CO}/\text{H}_2$  lediglich in geringem Maße oxidiert ( $U < 5\%$ ). Allerdings erfolgt an diesem Katalysator die Oxidation unvollständig. Der Umsatz der Teermodellsubstanz ist gering ( $U_{\text{Naphthalin}} < 50\%$ ) und anhydridische Intermediate, u.a. Phthalsäure- (PSA) und Maleinsäureanhydrid (MSA), bilden die Hauptprodukte der Reaktion, vgl. Abbildung 7-1 [Her2007], [Sch2008]. Des Weiteren wurde bislang das Desaktivierungsverhalten des Mischoxidkatalysators nicht ausreichend betrachtet, sodass die bis dato erzielten Ergebnisse eine unzureichende Reproduzierbarkeit aufweisen.

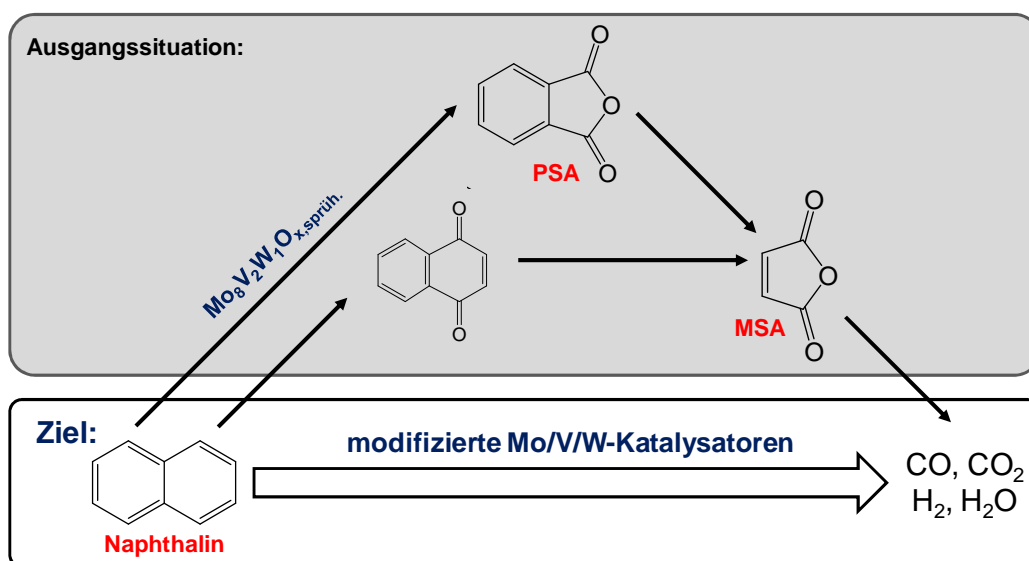


Abbildung 7-1: Ausgangssituation für die Entwicklung einer neuen Strategie zur Verbesserung der katalytisch, oxidativen Teerentfernung an Mo/V/W-basierten Mischoxiden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Strategie entwickelt mit dem Ziel die katalytische Performance sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide hinsichtlich der Totaloxidation von Teer in Synthesegasatmosphäre zu verbessern. Die dabei gewählte, experimentelle Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 7-2 dargestellt.

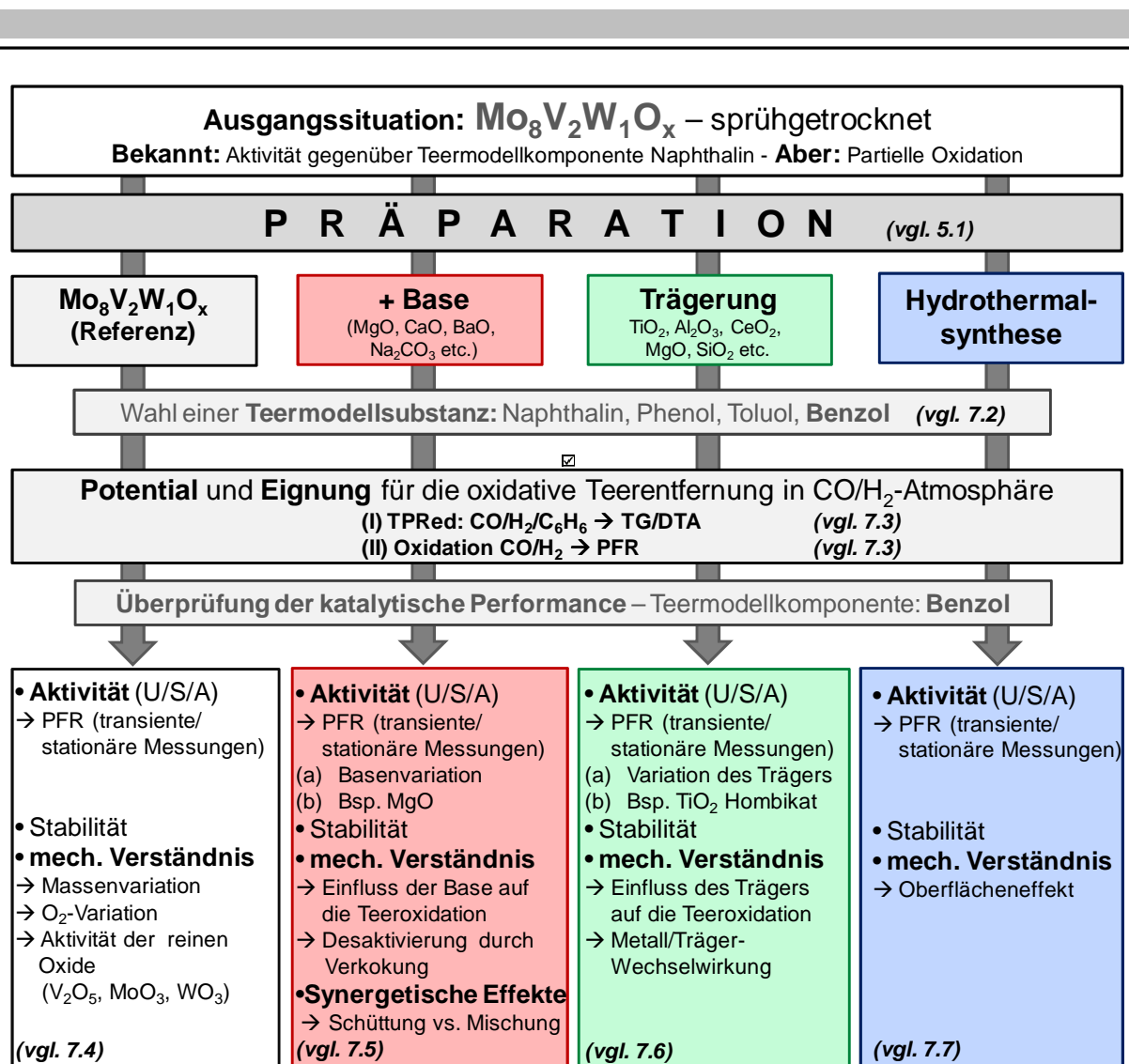


Abbildung 7-2: Strategie zur Verbesserung der katalytischen Performance von Mo/V/W-Mischoxiden bei der katalytisch, oxidativen Teerentfernung in CO/H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

- I. Ausgehend von dem sprühgetrockneten Referenzkatalysator wurden im Rahmen dieser Arbeit modifizierte Mo/V/W-Mischoxide präpariert. Dazu zählen basisch modifizierte, geträgerte sowie hydrothermal synthetisierte Systeme. Ziel dieser Modifikationen ist es die Wechselwirkung von Reaktant und Katalysatoroberfläche zu intensivieren sowie Katalysatoren mit hoher spezifischer Oberfläche und veränderten morphologischen Eigenschaften herzustellen (vgl. Abschnitt 5.1).
- II. Die Komplexität von Teer führt dazu, dass die katalytische Performance modifizierter Mischoxide anhand von Teermodellkomponenten bestimmt wird (vgl. Abschnitt 3.4.2). Im Rahmen von TP-Reaktionen an sprühgetrockneten Katalysatoren wird daher zunächst eine geeignete Teermodellsubstanz ermittelt, die die reale Aktivität unverfälscht abbilden soll (vgl. Abschnitt 7.2).

- 
- III. Die generelle Eignung modifizierter Katalysatoren wird durch thermische Analysen an einem TG/DTA-Versuchsstand (vgl. Abschnitt 4.3) sowie im Rahmen transienter bzw. stationärer Experimente im Strömungsrohrreaktor (vgl. Abschnitt 4.4) beurteilt. Sowohl das Reduktionsverhalten modifizierter Mischoxide durch die Synthesegasbestandteile bzw. die Teermodellkomponente als auch Messungen in der Kinetikapparatur sind geeignete Methoden um das Potential dieser Systeme als Katalysatoren im Bereich der oxidativen Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre abzuschätzen (vgl. Abschnitt 7.3).
- IV. Die katalytische Performance modifizierter Mischoxidkatalysatoren wird anhand der Oxidation der Teermodellkomponente Benzol im Strömungsrohrreaktor ermittelt. Durch die Quantifizierung der Reaktionsprodukte via Massenspektrometrie können Umsatz, Selektivität und Ausbeute berechnet und die Aktivität dieser Katalysatoren bewertet werden (vgl. Abschnitt 7.4 - 7.7).
- V. Eine geeignete Versuchsstrategie trägt darüber hinaus zum ganzheitlichen Verständnis des Mechanismus der Teeroxidation an modifizierten Mischoxiden bei (vgl. Abschnitt 7.4 - 7.7).

---

## 7.2 Modellsubstanzen für die katalytische, oxidative Teerentfernung

Die Komplexität des aus der Vergasung von Biomasse resultierenden Teerspektrums erschwert es anhand von "Realteer" die Eignung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, modifizierten Katalysatorsysteme zu beurteilen. Gleichzeitig wird aufgrund der Vielzahl von Edukten und potentiellen Intermediaten die Aufklärung des Mechanismus der Teeroxidation erheblich behindert, vgl. Abschnitt 3.2.

Die Untersuchungen werden daher zunächst an Teermodellkomponenten durchgeführt und anschließend anhand eines dem Rohsynthesegas entsprechenden Modellgases validiert. Ziel ist es eine geeignete Modellsubstanz auszuwählen, die

- mit einem hohen prozentualen Anteil im "Realteer" enthalten ist und
- im Vergleich zu anderen Teermodellsubstanzen die "reale" Aktivität unverfälscht abbildet. Das bedeutet, dass die gewählte Komponente im Vergleich zu anderen Modellverbindungen nicht zu leicht oxidiert werden darf.

Als Teerkomponenten, basierend auf einer gewöhnlichen Teerzusammensetzung im Festbettvergaser, werden Benzol, Naphthalin, Toluol und Phenol als Modellsubstanzen ausgewählt, vgl. Tabelle 3-16. In Summe decken diese Substanzen 75 wt-% der gesamten Teermenge ab. Sie stellen somit eine geeignete Auswahl dar, die das komplexe Teerspektrum repräsentiert. Ihre katalytische Performance wird in transienten und stationären Experimenten an sprühgetrockneten Mischoxiden bestimmt.

In Abbildung 7-2 sind die Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierten Reaktionen dieser Teerkomponenten im Bereich von 200 - 500 °C gezeigt. Bei tieferen Temperaturen wird kein Umsatz beobachtet und höhere Temperaturen führen zu einer irreversiblen Katalysator-desaktivierung, vgl. Abschnitt 5.2. Dabei korreliert die gewählte Abbildungsfolge: (A) Phenol, (B) Toluol, (C) Naphthalin und (D) Benzol mit den Aktivitäten während der TP-Reaktionen. In allen Fällen wurde Sauerstoff in annähernd stöchiometrischen Mengen hinzudosiert.

Die in Abbildung 7-2 dargestellten Ergebnisse belegen, dass an sprühgetrockneten Mo/V/W-Katalysatoren Phenol am leichtesten und Benzol am schwierigsten oxidiert wird. Die Konzentrationsverläufe zeigen zudem, dass während der Oxidation von Phenol, ab etwa 370 °C, ein außergewöhnlich starker Anstieg der CO-, CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen gemessen wird. Sauerstoff wird entsprechend in stöchiometrischen Mengen verbraucht. Eine Absicherung der Ergebnisse durch mehrfaches Wiederholen bestätigt diesen Reaktionsverlauf, so dass operative Fehler ausgeschlossen werden können.

Die Ergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit dahingehend interpretiert, dass bei dieser Temperatur zuvor adsorbiertes Phenol oxidativ umgesetzt wird und dadurch den überproportionalen Anstieg der Reaktionsprodukte auslöst.

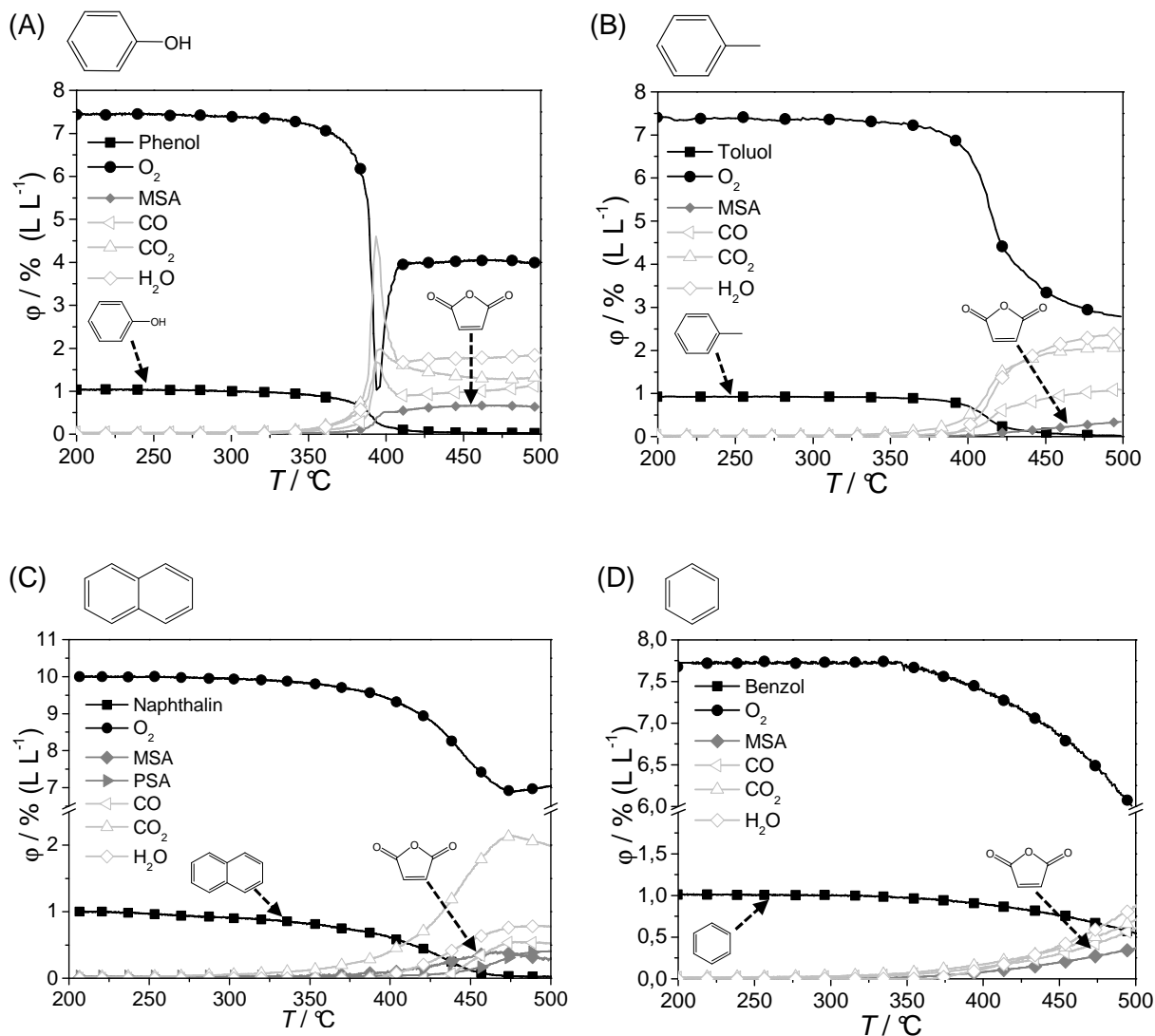


Abbildung 7-2: Reaktionsverläufe der TP-Reaktionen unterschiedlicher Teermodellkomponenten: (A) Phenol, (B) Toluol, (C) Naphthalin, (D) Benzol mit Sauerstoff an dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Katalysator, 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 1 % [L L<sup>-1</sup>] Modellkomponente, stöchiometrische Sauerstoffmenge in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Neben den Totaloxidationsprodukten CO/CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wird in allen Fällen die Bildung von intermediären Oxygenaten, speziell MSA und PSA, beobachtet. Die Bildung weiterer Zwischenprodukte kann aufgrund der geschlossenen Elementbilanzen ausgeschlossen werden.

Die eben geschilderte Aktivitätsreihenfolge wird durch den direkten Vergleich der Umsatzverläufe der einzelnen Teerkomponenten und durch die Ergebnisse stationärer Messungen verdeutlicht, vgl. Abbildung 7-3 bzw. Tabelle 7.1.

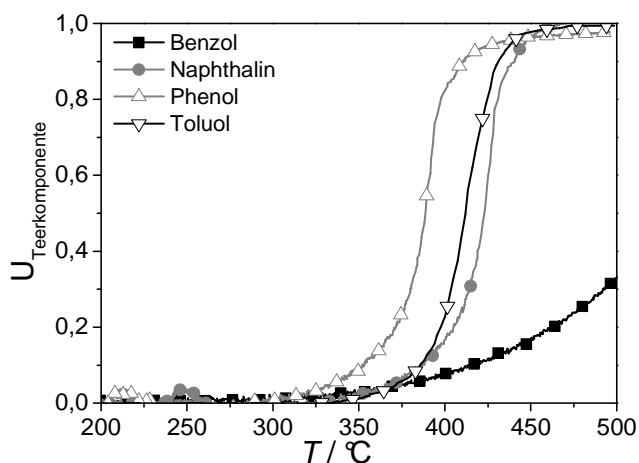


Abbildung 7-3: Vergleich der Umsätze der in Abbildung 7-3 gezeigten Reaktionsverläufe.

Der Umsatz der Teermodellkomponente Phenol setzt ab einer Temperatur von etwa 325 °C ein, steigt im weiteren Verlauf stark an und erreicht ab ca. 420 °C Vollumsatz.

Die Umsatzverläufe der Modellverbindungen Toluol und Naphthalin weisen ähnliche Charakteristika auf. Im Vergleich zu Phenol beginnt die Oxidation jedoch bei höheren Temperaturen. So wird Toluol erst ab 370 °C und Naphthalin ab etwa 380 °C oxidiert. Die mit Abstand geringsten Umsätze werden während der Oxidation von Benzol erreicht. Benzol stellt somit die Modellkomponente mit der geringsten Aktivität dar.

Im Fall der Oxidation von Benzol an sprühgetrockneten Mo/V/W-Katalysatoren setzt die Reaktion ab etwa 380 °C ein. Im weiteren Temperaturverlauf nimmt der Umsatz gleichmäßig, im Vergleich zu den anderen Modellverbindungen jedoch deutlich langsamer, zu. Am Ende der Temperaturrampe werden lediglich 30 % dieser Modellkomponente oxidativ umgesetzt.

Tabelle 7-1: Umsatz und Selektivitäten während der Oxidation verschiedener Teermodellkomponenten an sprühgetrockneten Mischoxiden bei stationärer Reaktionsführung unter den in Abbildung 7-2 genannten Reaktionsbedingungen. Um die Aktivitätsunterschiede zu verdeutlichen wurde für die tabellarische Darstellung eine Reaktionstemperatur von 425 °C als Bezugsgröße gewählt.

U/ S in %	Benzol	Naphthalin	Toluol	Phenol
$U_{425^{\circ}\text{C}} \text{ C}_6\text{H}_6$	17	61	76	95
$S_{425^{\circ}\text{C}} \text{ MSA}$	66	26	11	59
$S_{425^{\circ}\text{C}} \text{ CO}_x$	34	74	89	41

Bezüglich des repräsentativen Charakters unterschiedlicher Teermodellsubstanzen wird anhand dieser Ergebnisse abgeleitet, dass Benzol der reaktionsträgstste Vertreter in der Reihe der untersuchten, realen Teerkomponenten ist und somit Modellcharakter besitzt. Der nicht-funktionalisierte und somit nicht-aktivierte Aromat wird erschwert oxidiert. Sein



Aktivitätsverhalten kann folglich als Benchmark gewertet werden. Die katalytische Oxidation anderer Teermodellkomponenten ist im Vergleich zu Benzol deutlich erleichtert.

Für weitere Untersuchungen zur oxidativen Teerentfernung an Mo/V/W-basierten Mischoxiden wird daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit Benzol als Teermodellkomponente eingesetzt.

### 7.3 Potential und Eignung modifizierter Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren im Rahmen der oxidativen, katalytischen Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre

Aus chemischer Sicht stellt die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre eine besondere Herausforderung dar, da lediglich der Teer nicht aber die Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> oxidiert werden dürfen. Die Oxidation des Teers soll vollständig zu den Totaloxidationsprodukten verlaufen. Aufgrund des Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ist die Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> jedoch ebenfalls möglich.

Aus diesem Grund müssen Mo/V/W-Mischoxide eine hohe Aktivität gegenüber Teerkomponenten aufweisen. Die Synthesegasbestandteile indes dürfen nicht oxidiert werden. Erst wenn diese Kriterien erfüllt sind, ist es sinnvoll die katalytische Performance dieser Katalysatoren im Rahmen der Teeroxidation zu bestimmen. Die dabei gewählte Vorgehensweise zur Überprüfung des generellen Potentials ist in Abbildung 7-4 schematisch skizziert.

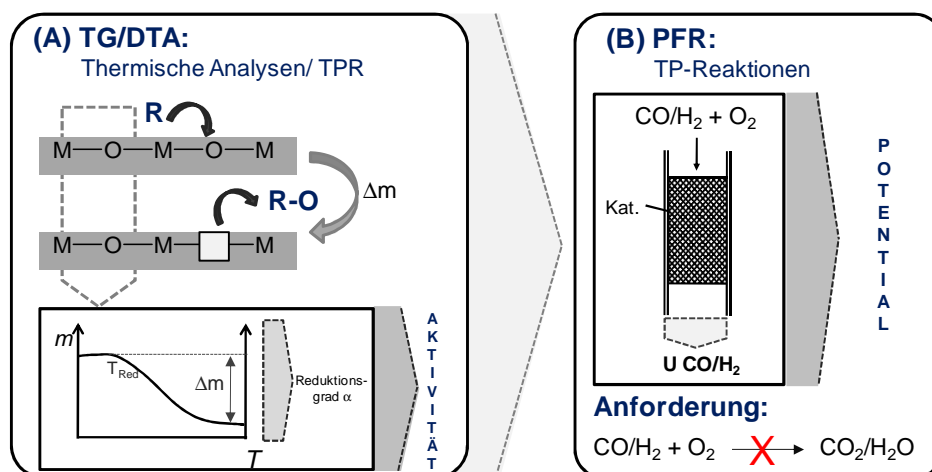


Abbildung 7-4: Vorgehensweise zur Ermittlung des Potentials von Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren während der oxidativen Teerentfernung in CO/H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Transiente Untersuchungen in der TG/DTA-Apparatur beschreiben zunächst quantitativ das Reduktionsverhalten von Mo/V/W-Mischoxiden durch die Synthesegaskomponenten Wasser-

---

stoff, Kohlenmonoxid sowie der Teermodellkomponente Benzol, vgl. Abbildung 7-4 (A). Die Massenabnahme des Mischoxidkatalysators ist dabei direkt auf den Sauerstoffausbau durch das Reduktionsmittel zurückzuführen. Die Thermogravimetrie stellt somit eine präzise Methode dar diesen Vorgang sichtbar zu machen.

Da der insgesamt erzielte Massenverlust ( $\Delta m$ ) und der daraus berechnete Reduktionsgrad  $\alpha$  mit der Aktivität korreliert, eignet sich diese Analysemethode, um die Eignung dieser Katalysatoren für die oxidative Teerentfernung zu bestimmen. Ein weiterer Aktivitätsparameter, der aus den Ergebnissen der thermischen Analysen in der TG/DTA-Apparatur abgelesen werden kann, ist die On-Set-Temperatur des Sauerstoffausbaus ( $T_{\text{Red.}}$ ). Diese Größe wird in der folgenden Diskussion ebenfalls berücksichtigt. Die exakten Reaktionsbedingungen dieser Untersuchungsmethode können in Abschnitt 10.6.1 nachgelesen werden.

Anhand der Oxidation der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> im Strömungsrohrreaktor wird des Weiteren der Umsatz der Wertkomponenten quantifiziert und die Eignung für die oxidative Teerentfernung ermittelt, vgl. Abbildung 7-4 (B). Ein für die Teeroxidation geeignetes katalytisches System sollte folglich CO und H<sub>2</sub> nur in geringem Maße oxidativ umsetzen. Als Richtwert dieser Arbeit und zur Beurteilung der späteren Verwendbarkeit von Mischoxidkatalysatoren sollte der CO/H<sub>2</sub>-Umsatz einen Wert von ca. 5 % nicht überschreiten. Deutlich höhere Umsätze würden die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses aufgrund der Senkung des Wertkomponentenanteils signifikant beeinträchtigen. Eine detaillierte wirtschaftliche Betrachtung dieser Thematik wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

### 7.3.1 Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> - sprühgetrocknet

Das Potential des sprühgetrockneten Mischoxides für die oxidative Teerentfernung wird durch dessen Reduktionsverhalten durch die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> bzw. Benzol ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7-5 dargestellt. Die relevanten Messgrößen - Massenverlust bei 500 °C ( $\Delta m$ ) und On-Set-Temperatur der Reduktion ( $T_{\text{Red.}}$ ) - sind in den folgenden Abbildungen separat aufgeführt.

Die in Abbildung 7-5 gezeigte Gegenüberstellung der Massenverläufe sprühgetrockneter Mischoxidkatalysatoren während der Reduktionen mit Benzol, CO bzw. H<sub>2</sub> veranschaulichen, dass der höchste Reduktionsgrad in Anwesenheit der Teermodellkomponente erreicht wird, obwohl CO und H<sub>2</sub> in fünffach höherer Konzentration in der Gasphase vorliegen. Sowohl die um 150 °C niedrigere Anfangstemperatur des Sauerstoffausbaus von 250 °C als auch die

Menge an insgesamt ausgebautem Sauerstoff bestätigen die hohe Aktivität von Benzol gegenüber Mo/V/W-Mischoxiden.

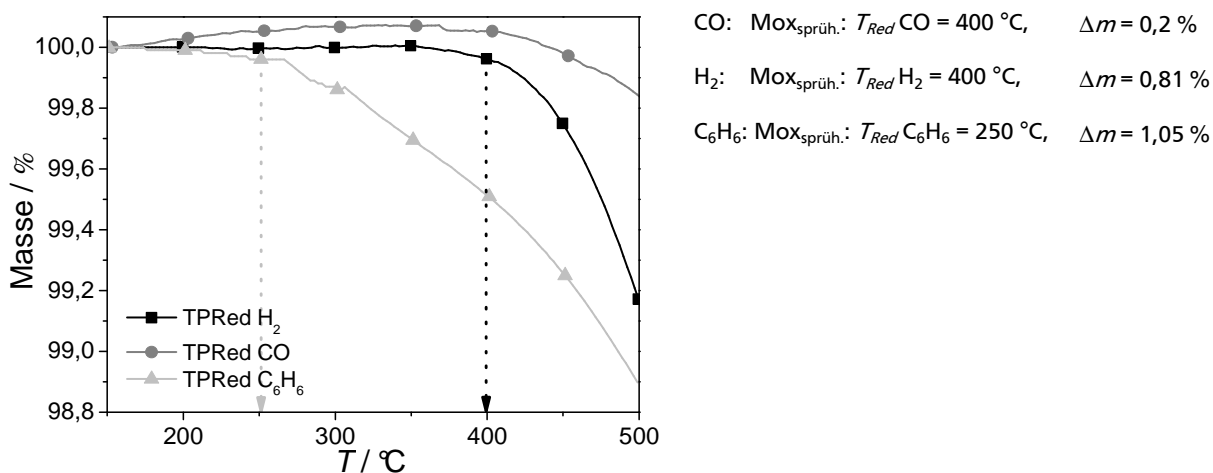


Abbildung 7-5: Massenverlauf der TPR mit  $\text{CO}/\text{H}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  an sprühgetrockneten Mischoxiden in der TG/DTA-Apparatur, 50 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{CO}$ , 5% [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{H}_2$ , bzw. 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Des Weiteren fällt auf, dass die Reduktion mit Kohlenstoffmonoxid zum geringsten Massenverlust führt. Unter transienten Bedingungen reduziert  $\text{CO}$  in dem betrachteten Temperaturbereich das sprühgetrocknete Mischoxid kaum, wie die geringe Massenabnahme von etwa 0,2 % am Ende der Temperaturrampe belegt, vgl. Abbildung 7-6.

Die quantitative Analysen des insgesamt durch Reduktion ausgebauten Sauerstoffs stützen im Hinblick auf Aktivität die bisherigen Beobachtungen, vgl. Tabelle 7-2.

Tabelle 7-2: Einwaage und Stoffmenge des eingesetzten, sprühgetrockneten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysators sowie anfänglich verfügbare  $n_{\text{O}}$  und durch Reduktion ausgebaute Sauerstoffmenge  $n_{\text{O,ausgebaut}}$  im Temperaturbereich bis  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der Quotient ( $n_{\text{O,ausgebaut}}/n_{\text{O}}$ ) beschreibt das Verhältnis von anfänglich vorhandener zu ausgebaute Sauerstoffmenge im Mischoxid, d.h. den Reduktionsgrad  $\alpha$ .

Red.-mittel	$m_{\text{Einwaage}}$ / mg	$n_{\text{Einwaage}}$ / mmol	$n_{\text{O}}$ / mmol	$n_{\text{O,ausgebaut}}$ / mmol	$n_{\text{O,ausgebaut}}/n_{\text{O}}$ / %
CO	50	0,032	1,022	0,0063	0,6
$\text{H}_2$	50	0,032	1,022	0,0253	2,5
$\text{C}_6\text{H}_6$	50	0,032	1,022	0,0328	3,2

Durch die Reduktion mit Benzol wird am Ende eines TP-Reduktionsexperiments der höchste Reduktionsgrad erzielt. Diese Größe beschreibt das Verhältnis von ausgebaute zu anfänglich vorhandener Sauerstoffmenge im Mischoxid ( $n_{\text{O,ausgebaut}}/n_{\text{O}}$ ). Nach der reduktiven Behandlung mit Benzol ist dieser Wert mit 3,2 % am größten. Sprühgetrocknete Mischoxide weisen gegenüber der Teermodellschubstanz somit die höchste Aktivität auf.

In transienten und stationären Messungen im Strömungsrohrreaktor wird im nächsten Schritt quantitativ untersucht, inwieweit die Synthesegaskomponenten in Anwesenheit stöchiometrischer Sauerstoffmengen an sprühgetrockneten Mischoxiden oxidiert werden, vgl. Abbildung 7-6.

Die Messergebnisse lassen folgende Rückschlüsse bzgl. des Reaktionsverhaltens zu:

Die unter stationären Bedingungen detektierten Messpunkte und die Umsatzverläufe transientscher Untersuchungen sind identisch. Wiederholungsmessungen belegen die Reproduzierbarkeit dieser Versuche. Daraus kann deduziert werden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen ein quasistationärer Zustand am Katalysator vorliegt. Eine Limitierung der Wasserstoffoxidation durch den Sauerstofftransport an die Katalysatoroberfläche, die Dissoziation bzw. den Transport im Bulk, entsprechend des Mars-Van-Krevelen-Mechanismus, kann demzufolge ausgeschlossen werden.

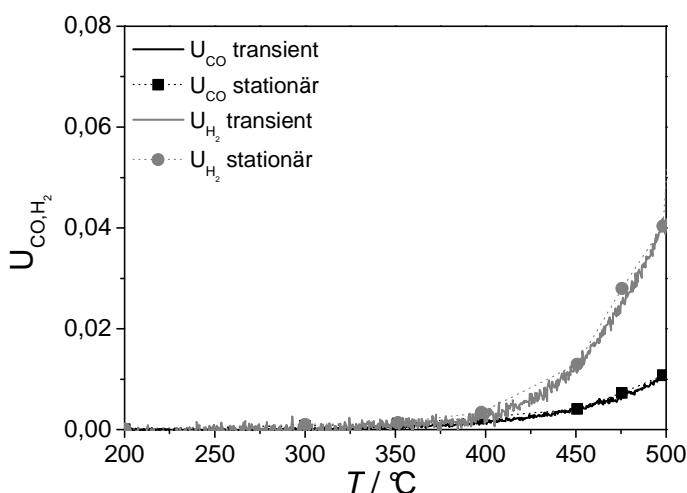


Abbildung 7-6: Umsatz von CO/H<sub>2</sub> während der Oxidation an sprühgetrockneten Mischoxiden bei transienter bzw. stationärer Reaktionsführung im Strömungsrohrreaktor, 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 6 % [L L<sup>-1</sup>] CO/H<sub>2</sub>, 6 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Anhand der in Abbildung 7-6 gezeigten Umsatzverläufe wird deutlich, dass an sprühgetrockneten Katalysatoren die Oxidation der Synthesegaskomponenten ab ca. 375 °C einsetzt. Bei 500 °C werden ca. 4 % des Wasserstoffs und lediglich 1 % des Kohlenstoffmonoxids oxidiert. Da die beobachteten Umsätze sehr gering sind ( $U_{500^\circ\text{C}} < 5 \%$ ), wird aus den vorliegenden Ergebnissen abgeleitet, dass sich sprühgetrocknete Mischoxidkatalysatoren prinzipiell für die oxidative Teerentfernung in reduzierender Gasatmosphäre eignen.

Eine Erhöhung bzw. Senkung der Katalysatoreinwaage führt aufgrund modifizierter Verweilzeiten und einer variierenden Anzahl aktiver Zentren zu veränderten Umsätzen. Bei einer Katalysatoreinwaage von 500 mg ist der Wasserstoffumsatz deutlich erhöht und liegt bei einer

Reaktionstemperatur von 500 °C bei etwa 8 %, vgl. Abbildung 7-7. Da eine derartige Verringerung des H<sub>2</sub>- bzw. CO-Gehalts zu signifikanten Energieverlusten des Wertgases führen würde, sind im Rahmen der oxidativen Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre geringere Mischoxideinwaagen bzw. niedrige Verweilzeiten zu bevorzugen.

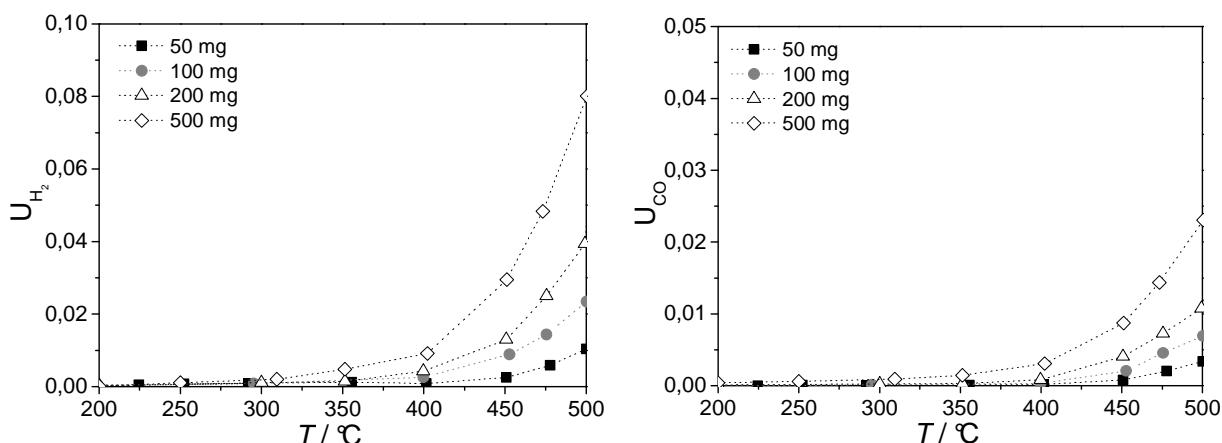


Abbildung 7-7: Einfluss der Mischoxideinwaage auf den CO/H<sub>2</sub>-Umsatz bei stationärer Reaktionsführung unter den in Abbildung 7-7 genannten Versuchsbedingungen.

Die Versuchsergebnisse belegen folglich, dass sich sprühgetrocknete Mischoxide im Temperaturbereich bis 500 °C prinzipiell für die katalytische Teeroxidation in Synthesegasatmosphäre eignen, da:

- sprühgetrocknete Mischoxide in TP-Reduktionen gegenüber Benzol die höchste Aktivität aufweisen. In Anwesenheit der Teermodellkomponente wird dieser Katalysator deutlich stärker reduziert als durch Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff.
- die Synthesegaszusammensetzung in Anwesenheit des sprühgetrockneten Katalysators aufgrund von geringen CO/H<sub>2</sub>-Umsätzen ( $U_{500^\circ\text{C}} \text{ CO/H}_2 < 5 \%$ ) nicht signifikant beeinträchtigt wird, vgl. Abbildung 7-6.

### 7.3.2 Basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide

Zur Beschreibung des Reduktionsverhaltens basisch modifizierter Mischoxide wurde Magnesiumoxid als repräsentative, basische Komponente ausgewählt. Ergänzend dazu durchgeführte Analysen konnten zudem belegen, dass die Zumischung alternativer Basen (bspw. CaO, BaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etc.) zu ähnlichen Messergebnissen mit übereinstimmenden Charakteristika führt, vgl. Abbildung 10-8 bzw. Abbildung 10-9. Innerhalb der untersuchten Basen besitzt MgO daher Modellcharakter.

Die Ergebnisse der TP-Reduktionen mit CO/H<sub>2</sub> und Benzol an basischen, d.h. MgO-haltigen, Katalysatoren in der TG/DTA-Apparatur weisen bzgl. des Sauerstoffausbaus im Vergleich zu nicht-modifizierten, sprühgetrockneten Mischoxiden ähnliche Charakteristika auf: Durch Benzol wird das basische Mischoxid bei messbar niedrigeren Temperaturen ( $T = 295\text{ °C}$ ) reduziert als durch Kohlenmonoxid ( $T = 420\text{ °C}$ ) bzw. Wasserstoff ( $T = 400\text{ °C}$ ), vgl. Abbildung 7-8.

Der Vergleich mit den Ergebnissen des sprühgetrockneten Referenzsystems wird allerdings deutlich, dass die Aktivität basisch modifizierter Mischoxide herabgesetzt ist. Der durch Benzol erzielte Massenverlust im Temperaturbereich bis 500 °C ist im Vergleich zu dem Referenzsystem um etwa 22 % reduziert ( $\Delta m_{\text{Mox}, 500\text{ °C}} = 1,05\text{ %}$  vs.  $\Delta m_{\text{Mox}, \text{basisch } 500\text{ °C}} = 0,81\text{ %}$ ). Auch die On-Set-Temperatur des Sauerstoffausbaus ist zu 40 °C höheren Temperaturen verschoben ( $T_{\text{Red. Mox}} = 255\text{ °C}$  vs.  $T_{\text{Red. Mox}, \text{basisch}} = 295\text{ °C}$ ). Die aus den TP-Reduktionen mit den Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> resultierenden Massenverläufe hingegen bleiben in dem untersuchten Temperaturbereich nahezu unbeeinflusst, vgl. Abbildung 7-8 (grau).

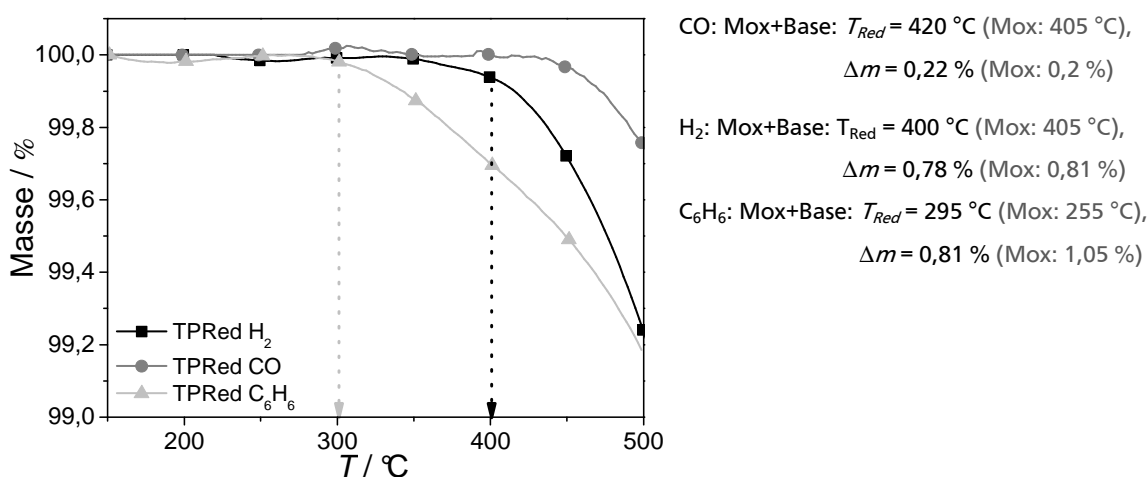


Abbildung 7-8: Massenverlauf der TPR mit CO, H<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> an basisch modifizierten Mischoxiden in der TG/DTA-Apparatur, 50 mg (48,7 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x, sprüh</sub> + 100 mol-%, d.h. 1,3 mg MgO),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100\text{ ml min}^{-1}$ , 5 % [L L<sup>-1</sup>] CO, 5% [L L<sup>-1</sup>] H<sub>2</sub>, bzw. 1 % [L L<sup>-1</sup>] C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Tabelle 7-3 fasst basierend auf den rein qualitativen Beobachtungen der TP-Reduktionen an die quantitativen Ergebnisse dieser Aktivitätsuntersuchungen zusammen. Die Auswertung zeigt, dass verglichen mit den Ergebnissen unmodifizierter Systeme die deutlichsten Aktivitätseinbußen bei der Reduktion durch Benzol zu verzeichnen sind. Im Vergleich zu der sprühgetrockneten Referenz verringert sich der Reduktionsgrad bei 500 °C von 3,2 auf 2,5 %.

Tabelle 7-3: Einwaage und Stoffmenge des eingesetzten, basisch modifizierten Mischoxidkatalysators (vgl. Abbildung 7-8) sowie anfänglich verfügbare ( $n_{\text{O}}$ ) und durch Reduktion ausgebaute Sauerstoffmenge ( $n_{\text{O,ausgebaut}}$ ) im Temperaturbereich bis 500 °C.

Red.- mittel	$m_{\text{Mox}}$ /mg	$n_{\text{Mox}}$ / mmol	$n_{\text{O}}$ / mmol	$n_{\text{O,ausgebaut}}$ / mmol	$n_{\text{O,ausgebaut}}/n_{\text{O}}$ / %	$n_{\text{O,ausgebaut}}/n_{\text{O}}$ / %
CO	48,7	0,031	0,995	0,0069	0,7	0,6
H <sub>2</sub>	48,7	0,031	0,995	0,023	2,3	2,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	48,7	0,031	0,995	0,025	2,5	3,2

Für den Einsatz basischer Katalysatoren im Bereich der Teeroxidation lassen sich daraus folgende Ergebnisse resümieren:

- Modifizierte Mischoxide sind aufgrund der weiterhin hohen Aktivität gegenüber Benzol grundsätzlich für die Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre geeignet.
- Im Vergleich zur sprühgetrockneten Referenz besitzen basisch modifizierte Mischoxide eine verringerte Aktivität. Es wird daher vermutet, dass unter Prozessbedingungen mit einer insgesamt schlechteren Performance und Umsatzeinbußen zu rechnen ist.

Die Abschätzung des Potentials basisch modifizierter Mischoxide wird zudem durch transiente und stationäre Messungen im Strömungsrohrreaktor ergänzt. In Abbildung 7-9 sind die aus den Konzentrationsverläufen berechneten Umsätze der CO- bzw H<sub>2</sub>-Oxidation dargestellt. Hinsichtlich der Eignung lassen sich anhand dieser Messergebnisse folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Aufgrund der Übereinstimmung des Umsatzverlaufs transienter und stationärer Messungen kann eine Beeinflussung der Messergebnisse durch Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden, vgl. Abbildung 7-10 (links).
- Im Vergleich zur sprühgetrockneten Referenz wird durch die Zumischung von MgO der Wasserstoffumsatz um durchschnittlich 10 % reduziert, während Kohlenstoffmonoxid verstärkt oxidiert wird, vgl. Abbildung 7-10 (rechts). Am Temperaturmaximum beträgt der CO- bzw. H<sub>2</sub>-Umsatz 2,3 bzw. 3,8 %.
- Da sowohl der CO- als auch der H<sub>2</sub>-Umsatz im relevanten Temperaturbereich gering sind, d.h.  $U_{500^\circ\text{C}} \text{ CO/H}_2 < 5 \%$ , eignen sich basisch modifizierter Mischoxide grundsätzlich für die Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre.

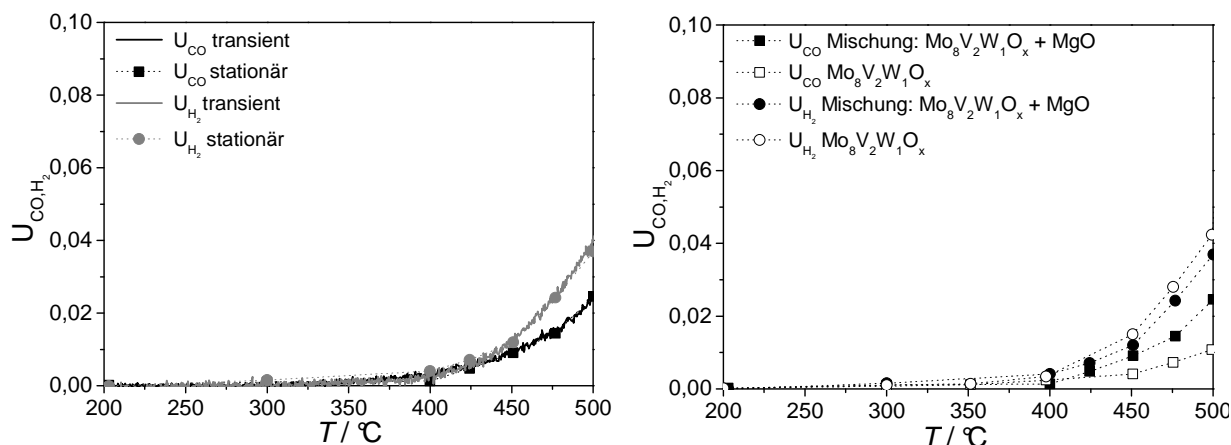


Abbildung 7-9: CO/H<sub>2</sub>-Umsatz basisch modifizierter Mischoxide bei transienter bzw. stationärer Reaktionsführung (links) sowie der Vergleich mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Mischoxide unter stationären Bedingungen (rechts), mechanische Mischung: 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> (+ 125 mmol MgO),  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 6 % [L L<sup>-1</sup>] CO, 6 % [L L<sup>-1</sup>] H<sub>2</sub>, 6 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Die Minderung des Wasserstoffumsatzes lässt sich durch die in Folge der Basenzumischung ausgelöste Verringerung der BET-Oberfläche von 8 auf 6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erklären, vgl. Abschnitt 5.2.2. Da Aktivität und spezifische Oberfläche in der heterogenen Katalyse häufig korrelieren, ist die Abnahme der spezifischen Oberfläche ein Hauptgrund für den Umsatzrückgang.

Die katalytische Aktivität von Metallkatalysatoren auf Magnesiumoxidbasis im Bereich der CO-Oxidation wird durch diverse Publikationen belegt. In den dort genannten Beispielen fungiert Magnesiumoxid entweder als Katalysator selbst [Kob1987] oder als Trägermaterial [Guz2003] [Mol2003]. Diese Eigenschaft erklärt folglich die in Abbildung 7-9 beobachtete, verstärkte CO-Oxidation an MgO-haltigen Katalysatoren.

Die Ergebnisse der TP-Reaktionen bei variierender Basenzumischung bestätigen die verringerte Aktivität im Vergleich zum sprühgetrockneten Referenzsystem. Die Aktivitätsverluste nehmen mit der Basenstärke (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > CaO > MgO) zu, vgl. Abbildung 7-10.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Versuchen ableiten, dass basisch modifizierte Mischoxide die an Teeroxidationskatalysatoren gestellten Anforderungen erfüllen und die Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> im Temperaturbereich bis 500 °C nur in geringem Maße oxidieren. Die aus den Ergebnissen abgeleitete, herabgesetzte Aktivität im Vergleich zum sprühgetrockneten wurde ebenfalls zur Kenntniss genommen und im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher betrachtet, vgl. Abschnitt 7.5.1.



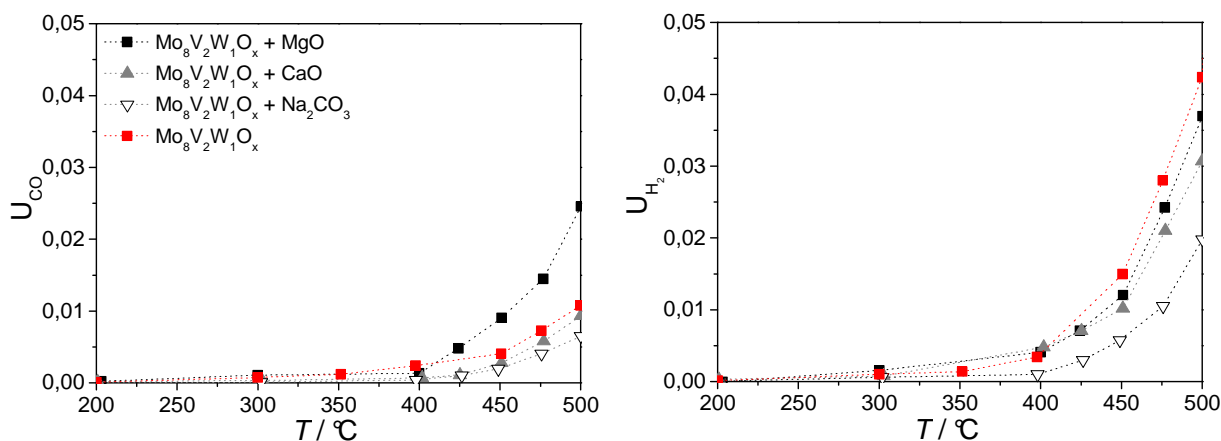


Abbildung 7-10: Einfluss der Basenstärke auf den CO/H<sub>2</sub>-Umsatz, mechanische Mischung: 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> + äquimolare Basenmenge (je 100 mmol Base) unter den in Abb. 7-10 genannten Reaktionsbedingungen.

### 7.3.3 Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

Das Potential geträgerter Mischoxide (Beladung: 10 wt-%) wurde in Anlehnung an die vorherigen Untersuchungen zunächst im Rahmen temperaturprogrammierter Reduktionen evaluiert.

In Abbildung 7-11 sind die Ergebnisse der thermischen Analysen unter reduzierender Gasatmosphäre dargestellt. Die graphische Auftragung zeigt, dass auf TiO<sub>2</sub> bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerte Mischoxide die höchsten Aktivitäten aufweisen, was sich im Masserverlust und der On-Set-Temperatur widerspiegelt.

Im Fall der reduktiven Behandlung mit Kohlenstoffmonoxid resultieren mit Ausnahme MgO-haltiger Mischoxide ähnliche Massenverläufe, vgl. Abbildung 7-11 (rechts). Die Thermogramme und somit auch die insgesamt ausgebauten Sauerstoffmengen unterscheiden sich im Vergleich zur sprühgetrockneten Referenz und im Rahmen der Messgenauigkeit kaum. Die Aktivitätsunterschiede innerhalb der untersuchten, geträgerten Mischoxide sind ebenfalls gering.

Beim Vergleich mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Katalysatoren ist bei geträgerten Mischoxiden allerdings zu berücksichtigen, dass durch die Beladung von 10 wt-% das Sauerstoffangebot ebenfalls um ein Zehntel herabgesetzt ist. Aktivitäten und ausgebaute Sauerstoffmengen können daher nicht direkt mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Systeme verglichen werden. Um Aktivitätsunterschiede innerhalb der untersuchten geträgerten Mischoxide aufzuweisen, ist diese Auftragung allerdings geeignet.

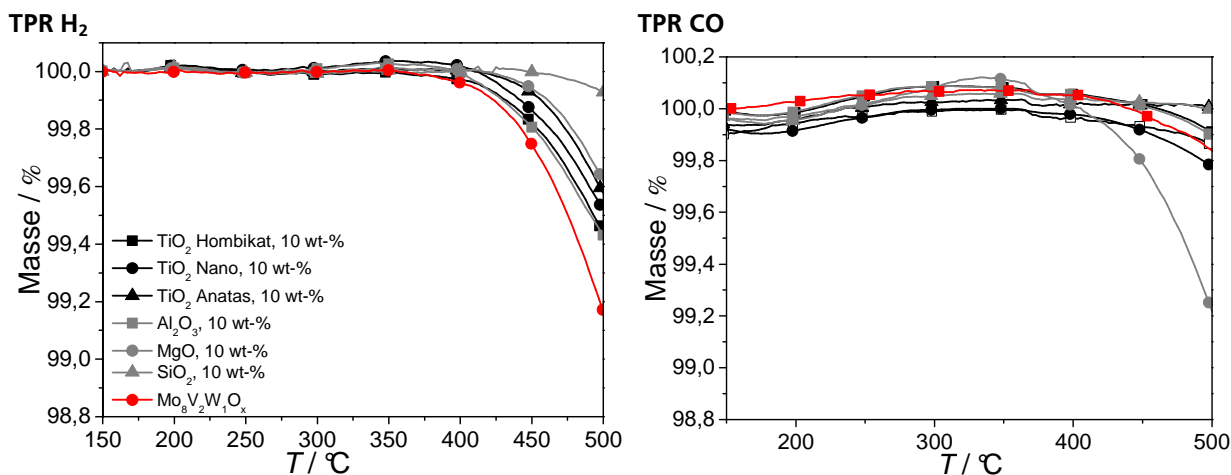


Abbildung 7-11: Massenverlauf der TPR mit CO und H<sub>2</sub> an geträgerten Mischoxidkatalysatoren in der TG/DTA-Apparatur, 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x, getr.</sub> Beladung: 10 wt-% (45,45 mg Träger + 4,44 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>) bzw. 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5% [L L<sup>-1</sup>] CO, 5% [L L<sup>-1</sup>] H<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Tabelle 7-4 fasst die Ergebnisse der quantitativen Analyse ( $\Delta m$ ,  $T_{\text{Red}}$ ,  $n_{O_{\text{aus.}}}/n_O$ ) der in der oberen Abbildung gezeigten Messergebnisse der Wasserstoffreduktion zusammen.

Tabelle 7-4: Einwaage und Stoffmenge geträgerter Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>-Katalysatoren sowie vorhandene ( $n_O$ ) und durch H<sub>2</sub>-Reduktion ausgebaute Sauerstoffmenge ( $n_{O_{\text{ausgebaut}}}$ ) im Temperaturbereich bis 500 ° unter der Annahme, dass der reduktiv ausgebaute Sauerstoff ausschließlich aus dem Mischoxid stammt.

	TiO <sub>2,Hombi.</sub>	TiO <sub>2,Nano</sub>	TiO <sub>2,Anatas</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
$\Delta m / \%$ TPR H <sub>2</sub>	0,540	0,465	0,396	0,543	0,369	0,078
$\Delta m / \text{mg}$ TPR H <sub>2</sub>	0,27	0,235	0,198	0,272	0,185	0,039
$m_{\text{Mox}}$ / mg	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54	4,54
$n_O$ / mmol	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$
$n_{O_{\text{ausgebaut}}}$ / mmol	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$
$n_{O_{\text{aus.}}}/n_O$ / %	18,1	15,6	13,3	18,2	12,1	2,6
$n_{O_{\text{aus.}}}/n_O \text{ Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}: 2,5 \%$						

Die Auswertung zeigt, dass im Vergleich zum sprühtrockneten Mischoxid der Reduktionsgrad geträgerter Mischoxide bei 500 °C um bis zu 16 % erhöht ist. Auf TiO<sub>2</sub> (Hombikat) bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerte Katalysatoren erreichen in dem betrachteten Temperaturbereich den höchsten

Reduktionsgrad. Unter reduktiven Bedingungen werden bis zu 18 % des vorhandenen Mischoxidsauerstoffs ausgebaut.

Angesichts der hohen Aktivitäten in TP-Reduktionen sollten geträgerte Mischoxide demzufolge die Synthesegaskomponenten verstärkt oxidieren. Im Hinblick auf die an Teeroxidationskatalysatoren gestellten Anforderungen ( $U_{CO/H_2} < 5\%$ ) ist diese Vermutung im Rahmen von Folgeversuchen im Strömungsrohrreaktor gesondert zu überprüfen, da eine entsprechende Erhöhung der Synthesegasumsätze bedeuten würde, dass geträgerte Mischoxide für die oxidative Teerentfernung ungeeignet sind.

Nach der reduktiven Behandlung mit der Teermodellsubstanz Benzol im Temperaturbereich bis 500 °C weisen auf Titandioxide (Hombikat bzw. Nano) geträgerte Mischoxide erneut den höchsten Massenverlust auf, vgl. Abbildung 7-12. Angesichts ihrer hohen Aktivität gegenüber der Teermodellkomponente zählen diese Systeme daher zu potentiellen Katalysatoren für die Teeroxidation.

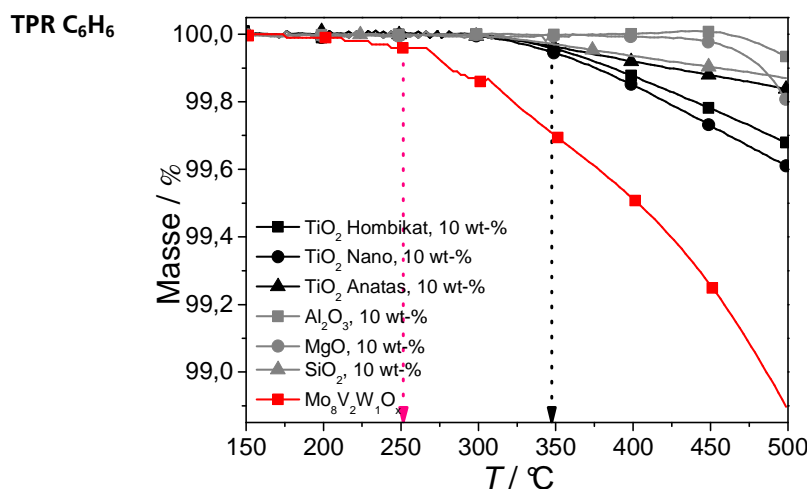


Abbildung 7-12: Massenverlauf der TPR mit Benzol an geträgerten Mischoxiddkatalysatoren in der TG/DTA-Apparatur unter den in Abbildung 7-12 genannten Bedingungen.

Die quantitativen Analysen der in Abbildung 7-13 dargestellten Messergebnisse sind in Tabelle 7-5 zusammengefasst.

Die Auswertung zeigt, dass durch die reduktive Behandlung mit Benzol an geträgerten Katalysatoren im Vergleich zur sprühgetrockneten Mischoxiden ein um bis zu 10 % höherer Reduktionsgrad erzielt wird. Allerdings liegen die in diesem Zusammenhang erzielten Verhältnisse von vorhandener zu ausgebauter Sauerstoffmenge in den meisten Fällen deutlich unter den durch Wasserstoff erzielten Werten, vgl. Tabelle 7-5. Eine Ausnahme bildet die TP-Reduktion an geträgerten SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren.

Die hohe Aktivität gegenüber teerähnlichen Komponenten kann basierend auf den bisherigen Ergebnissen daher nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 7-5: Einwaage und Stoffmenge der eingesetzten, geträgerten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren (Beladung 10 wt-%) sowie vorhandene und durch  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Reduktion ausgebaute Sauerstoffmenge bei 500 °C.

	$\text{TiO}_{2,\text{Homi.}}$	$\text{TiO}_{2,\text{Nano}}$	$\text{TiO}_{2,\text{Anatas}}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$
$T_{\text{Red}} / ^\circ\text{C}$	310	310	310	450	420	315
$\Delta m / \%$ TPR $\text{C}_6\text{H}_6$	0,32	0,4	0,18	0,06	0,21	0,13
$\Delta m / \text{mg}$ TPR $\text{C}_6\text{H}_6$	0,16	0,2	0,09	0,03	0,105	0,065
$n_0$ / mmol	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$
$n_{0,\text{ausgebaut}}$ / mmol	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_6: n_{0,\text{aus.}}/n_0$ / %	10,7	13,4	6,06	2,02	7,1	4,3
$\text{H}_2: n_{0,\text{aus.}}/n_0$ / %	18,1	15,6	13,3	18,2	12,1	2,6
$n_0/n_{0,\text{aus.}} \text{ Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}: 3,2 \%$						

Basierend auf diesen Ergebnissen lassen sich hinsichtlich der Aktivität geträgerter Mischoxidkatalysatoren zum jetzigen Zeitpunkt folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Die geforderte hohe Aktivität geträgerte Katalysatoren gegenüber der Teerkomponente kann nicht bestätigt werden. In TP-Reduktionen mit Wasserstoff wird im Temperaturbereich bis 500 °C ein höherer Reduktionsgrad erzielt als durch die Teermodellsubstanz Benzol.
- Der im Temperaturbereich bis 500 °C erzielte Reduktionsgrad und somit auch die Aktivität geträgerter Mischoxide im Allgemeinen liegt im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren jedoch auf einem sehr hohen Niveau. Basierend auf diesen Ergebnissen wird daher vermutet, dass geträgerte Mischoxide besonders aktive Systeme sind.

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Abweichungen, d.h. insbesondere der unerwartet hohe Reduktionsgrad nach der reduktiven Behandlung mit Wasserstoff, ist auf das oxidische Trägermaterial zurückzuführen, da dieses ebenfalls als Sauerstoffdonor fungieren kann.

Dieser These liegt jedoch die Annahme zugrunde, dass sich Träger und Mischoxid gegenseitig nicht signifikant beeinflussen.

TP-Reduktionen an dem reinen Trägermaterial ( $\text{TiO}_2$  Hombikat) geben Hinweis darauf, dass in dem untersuchten Temperaturbereich die beobachteten Massenabnahmen nicht allein durch den Ausbau von Mischoxidsauerstoff hervorgerufen werden. Bei gleichen Reaktionsbedingungen führt die reduktive Behandlung von  $\text{TiO}_2$  Hombikat mit CO bzw.  $\text{H}_2$  ebenfalls zum Ausbau von Trägersauerstoff, vgl. Abbildung 7-13. Im Rahmen der reduktiven Behandlung mit Benzol indes, wird das Trägermaterial nicht reduziert.

Ein erster Ansatzpunkt für eine Korrektur wäre folglich, das Ergebniss der TP-Reduktionen mit CO/ $\text{H}_2$  an geträgerten Mischoxiden um diesen Betrag zu korrigieren. Die auf diese Weise berechneten Werte sind in Tabelle 7-6 zusammengefasst.

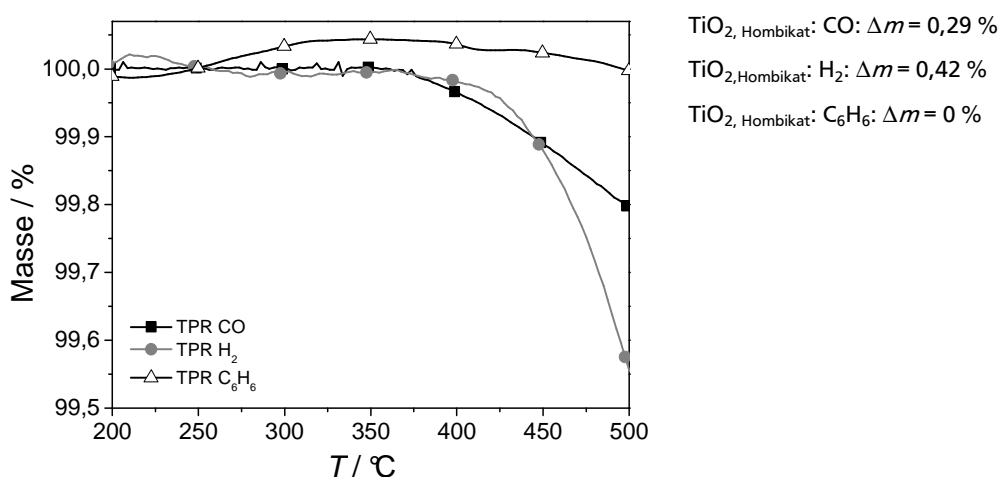


Abbildung 7-13: Massenverlauf der TPR durch CO/ $\text{H}_2$  sowie  $\text{C}_6\text{H}_6$  an reinem  $\text{TiO}_2$  Hombikat in der TG/DTA-Apparatur unter den in Abbildung 7-12 genannten Bedingungen bei einer Einwaage von 45,5 mg  $\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$ .

Im Hinblick auf die Eignung geträgerter Titandioxide geht aus den korrigierten Versuchsergebnissen hervor, dass dieses Katalysatorsystem die allgemeinen Anforderungen erfüllt um für die oxidative Teerentfernung eingesetzt zu werden, vgl. Tabelle 7.6. Gründe hierfür sind:

- In der Gegenüberstellung mit den anderen getesteten Trägerkatalysatoren weisen auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerte Mischoxide in TP-Reduktionen mit Benzol die höchste Aktivität auf. Aufgrund dieses Verhaltens wird vermutet, dass der Einsatz dieses modifizierten Katalysators auch im Verlauf der oxidativen Umsetzung der Teermodellkomponente im Strömungsrohrreaktor zu den besten Ergebnisse führen wird. Im Rahmen einer ersten Abschätzung qualifizieren sie sich daher als Katalysatoren für die oxidative Entfernung von Teer in Synthesegasatmosphäre.

- Im Vergleich mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Katalysatoren weisen auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerte Mischoxide eine verbesserte Performance auf. Dies folgt aus der erhöhten Reaktivität gegenüber der Teermodellsubstanz Benzol sowie einem niedrigeren Reduktionsgrad nach der reduktiven Behandlung mit CO/H<sub>2</sub> im Temperaturbereich bis 500 °C, vgl. Tabelle 7-6. Diese Systeme sollten folglich unter Realbedingungen die Teermodellkomponente verstärkt umsetzen und gleichzeitig die Synthesegaskomponenten in geringem Maße oxidieren.

Tabelle 7-6: Korrektur des Reduktionsgrades geträgerter Mischoxiddkatalysatoren (TiO<sub>2,Hombikat</sub>, Beladung: 10 wt-%) unter Berücksichtigung des reduktiven Sauerstoffausbaus des Trägermaterials.

	$\Delta m$ TPR CO in %	$n_{O_{aus.}}/n_O$ TPR CO in %	$\Delta m$ TPR H <sub>2</sub> in %	$n_{O_{aus.}}/n_O$ TPR H <sub>2</sub> in %	$\Delta m$ TPR C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in %	$n_{O_{aus.}}/n_O$ TPR C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> in %
TiO <sub>2, rein</sub>	0,209	-	0,422	-	0,0	-
TiO <sub>2</sub> 10 wt-%	0,214	7,1	0,54	18,1	0,32	10,7
<b>TiO<sub>2</sub> 10 wt-% korrigiert</b>	<b>0,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,118</b>	<b>3,8</b>	<b>0,32</b>	<b>10,7</b>
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	-	0,6	-	2,5	-	3,2

Die Ergebnisse der Oxidationsreaktionen im Strömungsrohrreaktor an Mischoxiden geträgert auf TiO<sub>2</sub> Hombikat stimmen mit den Ergebnisse der thermischen Analysen in der TG/DTA-Apparatur überein.

Die in Abbildung 7-14 gezeigten Umsatzverläufe zeigen, dass sowohl unter transienten als auch unter stationären Bedingungen die Synthesegaskomponenten im Bereich nur minimal umgesetzt werden. Geträgerte Mischoxiden oxidieren die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren in geringerem Maße. Unter stationären Bedingungen sinkt der Wasserstoffumsatz bei 500 °C um etwa 1 % und liegt bei etwa 3 %. Während der Oxidation von CO werden annähernd gleiche Werte erzielt wie beim Einsatz des sprühgetrockneten Referenzsystems ( $U_{CO_{500^\circ C}} = 0,1\%$ ).

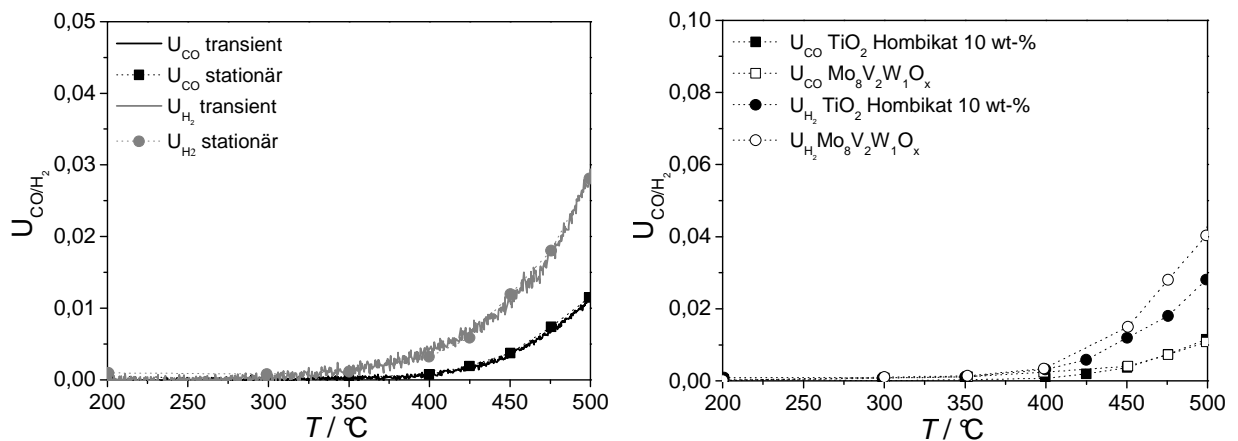


Abbildung 7-14: CO/H<sub>2</sub>-Umsatz geträgerter Mischoxide auf TiO<sub>2</sub> Hombikat bei transienter bzw. stationärer Reaktionsführung (links) sowie Vergleich mit den Ergebnissen der sprühgetrockneten Referenz (rechts), 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 6 % [L L<sup>-1</sup>] CO/H<sub>2</sub>, 6 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Die Gegenüberstellung der Synthesegasumsätze bei Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien bestätigt die Beobachtung der verminderten Aktivität geträgerter Mischoxide im Bereich der CO/H<sub>2</sub>-Oxidation. Mit Ausnahme der Oxidation von CO an auf Magnesiumoxid geträgerten Mischoxiden liegen sowohl die CO- als auch die H<sub>2</sub>-Konversionensraten unter den an sprühgetrockneten Mischoxiden gemessenen Umsätzen, vgl. Abbildung 7-15. Die Ursache für die hohe Aktivität MgO-basierter Systeme ist erneut auf die katalytischen Eigenschaften von Magnesiumoxid im Bereich der CO-Oxidation zurückzuführen (vgl. Abschnitt 7.3.2).

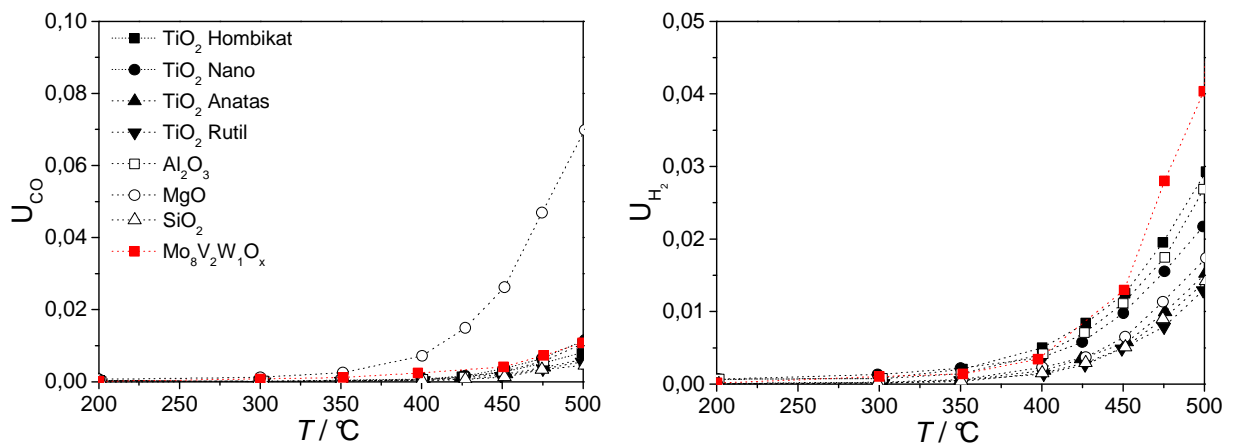


Abbildung 7-15: Einfluss des Trägermaterials auf den Umsatz von CO/H<sub>2</sub> unter den in Abbildung 7-15 genannten Reaktionsbedingungen.

Die in der folgenden Tabelle gezeigte Übersicht der Versuchsergebnisse stationärer Messungen stützen die bisherigen Aussagen zur Eignung geträgerter Mischoxide, vgl. Tabelle 7-7. Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass im Temperaturbereich bis 500 °C sowohl die CO- als auch die H<sub>2</sub>-Umsätze sehr niedrig sind und den Richtwert von 5 % nicht überschreiten.

Tabelle 7-7: Zusammenfassung der Ergebnisse der Oxidation der Synthesegaskomponenten an geträgerten Mischoxiden. CO/H<sub>2</sub>-Umsatzes bei 500 °C unter den in Abbildung 7-15 genannten Reaktionsbedingungen und stationärer Reaktionsführung.

	TiO <sub>2,Hombi.</sub>	TiO <sub>2,Nano</sub>	TiO <sub>2,Anatas</sub>	TiO <sub>2,Rutil</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>
U CO / %	0,8	1,2	0,6	0,6	1,1	7,0	0,5
U H <sub>2</sub> / %	2,2	2,9	1,5	1,3	2,7	1,7	1,4

Basierend auf diesen Versuchsergebnissen lassen sich hinsichtlich der Eignung geträgerter Mischoxide als Katalysatoren im Bereich der Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre folgende Erkenntnisse resümieren:

- An geträgerten Mischoxiden liegen die Umsätze der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> im Temperaturbereich bis 500 °C unter 5 %, vgl. Abbildung 7-7. Eine Beeinflussung der Wertgaszusammensetzung durch Oxidation kann daher ausgeschlossen werden.
- Geträgerte Mischoxide können im Bereich der oxidativen Entfernung von Teer in Synthesegasatmosphäre eingesetzt werden. Sie zeigen eine hohe Aktivität gegenüber der Teermodells substanz und oxidieren die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> nur geringfügig.
- Innerhalb der untersuchten Trägerkatalysatoren sind aufgrund ihrer hohen Aktivität gegenüber Benzol auf Titandioxid bzw. auf Aluminiumoxid geträgerte Mischoxide (speziell TiO<sub>2</sub> Hombikat und TiO<sub>2</sub> Nano) potentielle Katalysatoren für die Teer-oxidation in Synthesegasatmosphäre.

### 7.3.4 Hydrothermale Mo/V/W-Mischoxide

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der TP-Reduktionen hydrothermal synthetisierter und sprühgetrockneter Mischoxide gleicher Zusammensetzung belegt die hohe Aktivität hydrothormaler Mischoxide, vgl. Abbildung 7-16. Die bis 500 °C ausgebaute Sauerstoffmengen ( $\Delta m$ ) sowie die On-Set-Temperaturen der Reduktionen ( $T_{\text{Red}}$ ) deuten auf eine gesteigerte Aktivität hydrothormaler Katalysatoren im Vergleich zu sprühgetrockneten Systemen hin.

Am Beispiel der TPR mit Benzol werden die Aktivitätsunterschiede von Mischoxiden der Zusammensetzung Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> besonders deutlich. Die Auswertung zeigt, dass neben der niedrigeren Temperatur des einsetzenden Sauerstoffausbaus ( $\Delta T = 50$  °C) der durch die Reduktion mit Benzol erzielte Massenverlust bei 500 °C um mehr als 25 % gesteigert ist ( $\Delta m_{\text{Mox,hydro.}} = 1,33$  % vs.  $\Delta m_{\text{Mox,sprüh.}} = 1,05$  %), vgl. Abbildung 7-16.



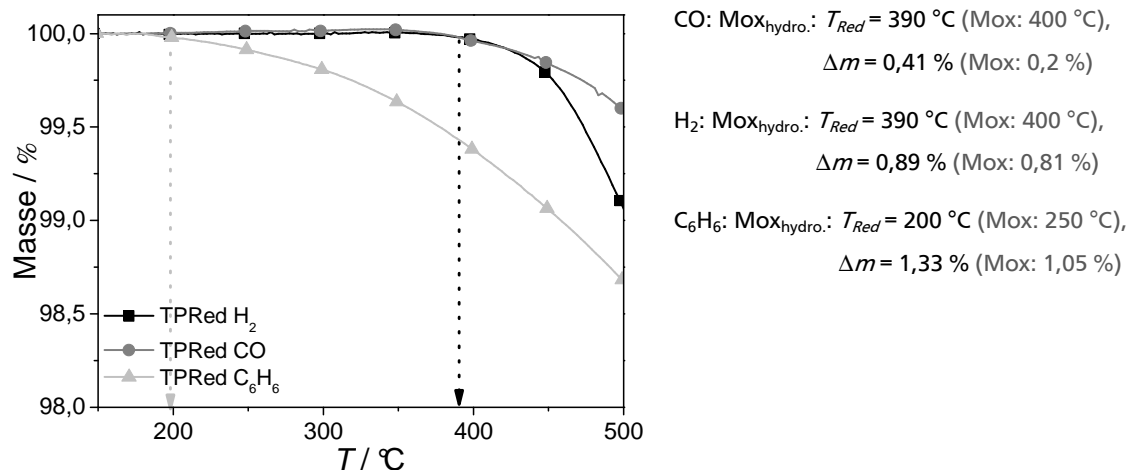


Abbildung 7-16: Massenverlauf der TPR mit CO/H<sub>2</sub> sowie C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> an hydrothermal synthetisierten Mischoxiden, 50 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x,hydro</sub>,  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5 % [L L<sup>-1</sup>] CO/H<sub>2</sub>, bzw. 1 % [L L<sup>-1</sup>] C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Die in Tabelle 7 -8 zusammengefassten, quantitativen Analysenergebnisse der obigen Versuchsreihe stützen hinsichtlich der Aktivität hydrothermaler Mischoxide die bis dato gewonnenen Erkenntnisse. Im Temperaturbereich bis 500 °C wird unter reduktiven Bedingungen an hydrothermalen Mischoxiden ein deutlich höherer Reduktionsgrad erzielt als an sprühgetrockneten Systemen. Die relative Zunahme des Reduktionsgrades ( $n_{O,aus.}/n_O$ ) reicht von 30 % bei der TPR mit Benzol bis zu knapp 100 % im Fall der Reduktion mit Kohlenstoffmonoxid.

Tabelle 7-8: Einwaage und Stoffmenge des eingesetzten, hydrothermal synthetisierten Mischoxids sowie anfänglich vorhandene ( $n_O$ ) und durch Reduktion ausgebaute Sauerstoffmenge ( $n_{O,ausgebaut}$ ) bei 500 °C.

Red.-mittel	$m_{Mox}$ /mg	$n_{Mox}/$ mmol	$n_O$ / mmol	$n_{O,ausgebaut}$ / mmol	$n_{O,ausgebaut}/n_O$ / %	$n_{O,ausgebaut}/n_O$ / %
CO	50	0,032	1,002	0,0128	1,2	0,6
H <sub>2</sub>	50	0,032	1,002	0,0363	2,8	2,4
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	50	0,032	1,002	0,0415	4,1	3,2

Auf Grundlage der in diesem Abschnitt diskutierten Versuchsergebnisse lassen sich im Hinblick auf die oxidative Teerentfernung an hydrothermalen Mischoxiden folgende Erkenntnisse resümieren:

- Hydrothermale Mischoxide zeigen in TP-Reduktionen gegenüber der Teermodellsubstanz Benzol die höchste Aktivität. Sie erfüllen somit die an Teeroxidationskatalysatoren gestellten Anforderungen.

- Aufgrund der hohen Aktivität in TP-Reduktionen wird vermutet, dass hydrothermale Mischoxide sowohl die Teerkomponenten als auch die Synthesegaskomponenten verstärkt oxidieren werden. Die Eignung hydrothormaler Mischoxide als Katalysatoren im Bereich der oxidativen Teerentfernung kann daher zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestätigt werden.

Kinetische Untersuchungen im Strömungsrohrreaktor zur Quantifizierung des CO/H<sub>2</sub>-Umsatzes ergänzen die Ergebnisse der thermischen Analysen, vgl. Abbildung 7-17. Die Umsatzverläufe transients und stationärer Messungen verdeutlichen in der Gegenüberstellung mit den Resultaten sprühgetrockneter Katalysatoren die hohe Aktivität hydrothermal synthetisierter Mischoxide. Im Vergleich zum sprühgetrockneten Referenzsystem liegen die Umsätze der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> im Temperaturbereich bis 500 °C deutlich über den bislang erzielten Werten.

Die Oxidation setzt bei etwa 400 °C ein und steigt mit der Temperatur vermehrt an. Bei 500 °C werden ca. 4,9 % des Wasserstoffs (vgl.  $U_{500^{\circ}\text{C}} \text{H}_{2,\text{Mox. sprüh.}} = 1,1 \%$ ) und 1,9 % (vgl.  $U_{500^{\circ}\text{C}} \text{CO}_{\text{Mox. sprüh.}} = 1,04 \%$ ) des angebotenen Kohlenstoffmonoxids oxidativ umgesetzt.

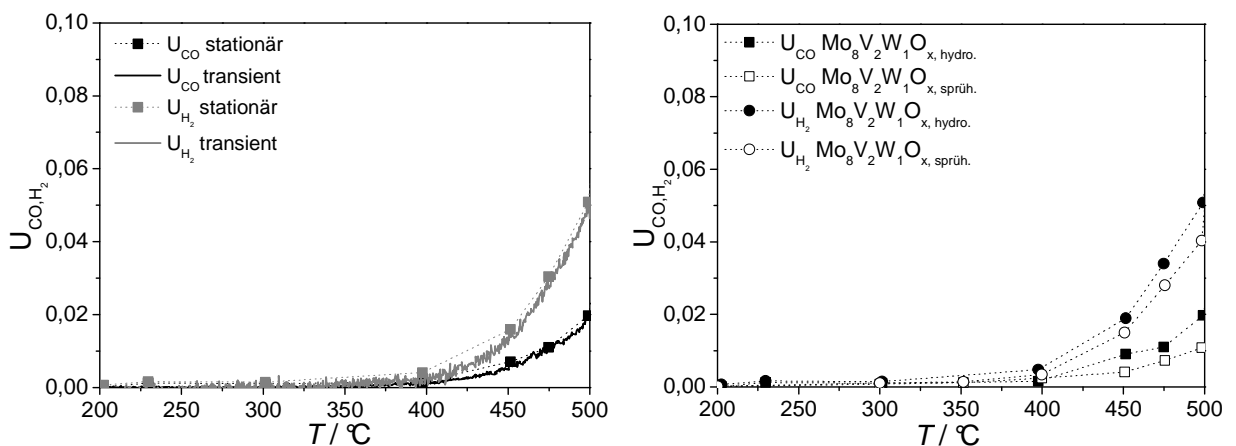


Abbildung 7-17: Umsatz von CO/H<sub>2</sub> bei transients bzw. stationärer Reaktionsführung an hydrothermal synthetisierten Mischoxiden (links), sowie Vergleich der CO/H<sub>2</sub>-Umsätze mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Katalysatoren (rechts), 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 6 % [L L<sup>-1</sup>] CO/ H<sub>2</sub>, 6 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Der Auslöser für die Aktivitätszunahmen ist basierend auf den bisherigen Erkenntnissen auf die höhere BET-Oberfläche hydrothermal synthetisierter Mischoxide zurückzuführen ( $S_{\text{BET,Mox hydro.}} = 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren ist sie um das fünffache erhöht ( $S_{\text{BET,Mox sprüh.}} = 8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), vgl. Abschnitt 5.1.4.

Daraus abgeleitet lässt sich zusammenfassen, dass die Beeinflussung der Teeroxidation durch die parallel dazu stattfindende Oxidation der Synthesegaskomponenten ein entscheidendes

---

Kriterium für den Einsatz hydrothermaler Mischoxide in der Synthesegasaufreinigung darstellt. Da diese Anforderung zum jetzigen Zeitpunkt nicht gesichert ist, muss dies in Folgeversuchen gesondert evaluiert werden.

Die im Rahmen dieser Messungen beobachtete hohe Aktivität hydrothermalen Systeme führt mit hoher Wahrscheinlichkeit dazu, dass unter Realbedingungen neben der Teerkomponente Benzol auch die Synthesegasbestandteile  $\text{CO}/\text{H}_2$  verstärkt oxidiert werden. Um dieses Problem zu verhindern wäre abgeleitet von den bisherigen Ergebnissen die Senkung der maximalen Reaktionstemperatur um etwa  $50\text{ °C}$  auf  $450\text{ °C}$  ein möglicher Lösungsansatz. Dies würde eine deutliche Minderung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Umsatz herbeiführen.

---

### 7.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidationen der Synthesegaskomponenten

Durch die Bestimmung der Aktivierungsenergie der oxidativen Umsetzung der Synthesegaskomponenten ist es möglich die Aktivitäten modifizierter Mo/V/W-Mischoxide zu quantifizieren und die katalytische Performance der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Teerentfernungskatalysatoren untereinander zu vergleichen.

Der gewählte formalkinetische Potenzansatz wird im Rahmen dieser Arbeit global ausgewertet und dient einer ersten Abschätzung dieser Größe. Die detaillierte Betrachtung des Reaktionsnetzwerks bzw. der Einzelschritte der Oberflächenreaktion wird allerdings nicht berücksichtigt. Zum einen ist die Beschreibung der einzelnen Vorgänge mathematisch sehr komplex und zum anderen sind die Teilschritte der Oxidation nicht vollständig aufgeklärt.

Im Folgenden wird zudem lediglich die Oxidation der Synthesegaskomponente Wasserstoff näher betrachtet unter der Annahme, dass sich das dort beobachtete Verhalten nicht signifikant von dem der oxidativen Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid unterscheidet.

Die Aktivierungsenergien sowie die präexponentiellen Faktoren werden mit Hilfe eines Arrhenius-Plots, basierend auf den Werten der stationären Messungen, ermittelt. Wie auch bei der Berechnung des Umsatzes bzw. der Selektivitäten erfolgt zunächst eine Umrechnung der gemessenen Volumenanteile in die entsprechenden Konzentrationen mit Hilfe des idealen Gasgesetzes:

$$c_i = \frac{p \cdot \varphi_i}{R \cdot T}. \quad (\text{Gl. 7-1})$$

Die allgemeine Stoffmengenbilanzgleichung beschreibt die zeitliche Änderung der Stoffmenge einer Komponente  $i$  im Bilanzraum durch Konvektion, Diffusion und Reaktion:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -\frac{\delta(u \cdot c_i)}{\delta x} + D \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} + \sum_j \vartheta_{ij} r_j(T). \quad (\text{Gl. 7-2})$$

Unter Annahme von Stationarität sowie Vernachlässigung des Einflusses der Diffusion und der Temperaturabhängigkeit vereinfacht sich Gleichung 7-2 zu:

$$0 = -u(T) \frac{dc_i(T)}{dx} + \vartheta_i r_j(T). \quad (\text{Gl. 7-3})$$

Der oxidativen Umsetzung von Wasserstoff wird folgender formalkinetischer Ansatz zu Grunde gelegt:

$$r = k \cdot c_{H_2}^{m_{H_2}} \cdot c_{O_2}^{m_{O_2}}. \quad (\text{Gl. 7-4})$$

---

Bei Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte und der Annahme, dass

$$m_{H_2} = m_{O_2} = 1 \quad (\text{Gl. 7-5})$$

folgt daraus Gl. 7-6:

$$r = k \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{H_2}^2 \quad (\text{Gl. 7-6})$$

Die Verweilzeit  $\tau$  wird unter Berücksichtigung der Porosität  $\varepsilon$  sowie dem Volumen der Katalysatorschüttung  $V_{ges}$  ermittelt:

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot V_{ges}}{\dot{V}}. \quad (\text{Gl. 7-7})$$

Das für die Berechnung benötigte Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung kann mit Hilfe der Schütthöhe  $L$  und des Reaktorinnendurchmessers  $d_R$  berechnet werden:

$$V_{ges} = \frac{1}{4} \pi \cdot d_R^2 \cdot L. \quad (\text{Gl. 7-8})$$

Für die Verweilzeit folgt unter Berücksichtigung von:

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{Gl. 7-9})$$

und einsetzen dieser beiden Zusammenhänge in Gleichung 7-7 der gesuchte Zusammenhang:

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot \pi \cdot d^2 \cdot L \cdot T_0}{4 \cdot \dot{V}_0 \cdot T}. \quad (\text{Gl. 7-10})$$

Die Größen  $d$ ,  $L$ ,  $T$ ,  $T_0$  und  $\dot{V}_0$  sind leicht messbar, während die Porosität mittels Hg-Porosimetrie ermittelt werden muss und in erster Näherung abgeschätzt wird.

Durch Einsetzen von Gleichung 7-6 in Gleichung 7-3 und gleichzeitiger Einführung der Verweilzeit vereinfacht sich die Stoffmengenbilanzgleichung weiter zu:

$$0 = -\frac{dc_{H_2}}{d\tau} - \frac{1}{2} k \cdot c_{H_2}^2. \quad (\text{Gl. 7-11})$$

Trennung der Variablen und anschließende Integration führt zu dem gesuchten Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k$ :

$$\int_{c_{H_2, \text{ein}}}^{c_{H_2}} \frac{dc_{H_2}}{c_{H_2}^2} = -\frac{1}{2} k \int_0^\tau d\tau. \quad (\text{Gl. 7-12})$$

$$k = -\frac{2}{\tau} (\ln c_{H_2} - \ln c_{H_2, \text{ein}}). \quad (\text{Gl. 7-13})$$

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt unter Einbeziehung der Arrhenius Gleichung durch graphische Auftragung:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0. \quad (\text{Gl. 7-14})$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden die auf diese Weise berechneten Werte unter Annahme einer Porosität von  $\varepsilon = 0,65$  in geeigneter Weise aufgetragen, vgl. Abbildung 7-18. Grundlage für die Berechnung sind die in Tabelle 7-9 angegebenen Werten.

Tabelle 7-9: Reaktordurchmesser  $d_R$ , Schütthöhen der Katalysatoreinwaagen  $L$  sowie die daraus berechneten Verweilzeiten  $\tau$  der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mo/V/W-Mischoxide.

Katalysator	$d_R$ / cm	Schütthöhe $L$ / cm	$\tau$ / s
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	0,75	1,2	0,24
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$ (2,5 wt-%)	0,45	3,6	0,89
$\text{Mo}_x$ , 10 % $\text{TiO}_2$ Hombikat	0,75	1,4	0,9
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$	0,75	1,2	0,24

Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der Arrhenius-Auftragung. Grundlage bilden die in Abschnitt 7.3 ermittelten  $\text{H}_2$ -Umsätzen bei stationärer Reaktionsführung und einer Katalysatoreinwaage von 200 mg.

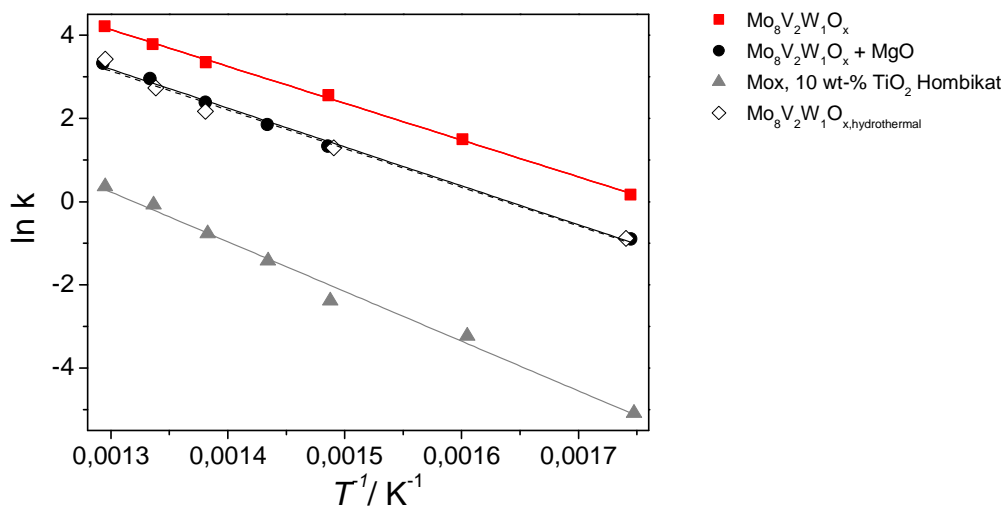


Abbildung 7-18: Arrhenius-Diagramm der katalytischen Oxidation von Wasserstoff an basisch modifizierten Mischoxiden auf Basis der in den Abschnitt 7.3 diskutierten, stationären Messungen.

Die Auftragungen weisen für die hier untersuchten Katalysatorsysteme mit sehr guter Übereinstimmung (vgl.  $R^2$  in Tabelle 7-10) einen linearen Verlauf auf und bestätigen dadurch

sowohl die Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung als auch eine Reaktionsordnung von eins bezüglich beider Komponenten.

Die aus den linearen Regression der Kurvenverläufe aus Abbildung 7-18 resultierenden Geradengleichung sind in Tabelle 7-10 zusammengefasst.

Tabelle 7-10: Geradengleichung sowie Bestimmtheitsmaß der linearen Fitfunktionen der Arrhenius-Auftragungen aus Abbildung 7-18.

	Geradengleichung	R <sup>2</sup>
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	y = -8663 x + 15,38	0,997
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> + MgO	y = -9343x + 15,34	0,996
Mox, 10 % TiO <sub>2</sub> Hombikat	y = -11949x + 15,76	0,991
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,hydro</sub>	y = -8468x + 14,2	0,988

Die anhand der Steigungen bzw. der y-Achsenabschnitte berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in der folgende Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7-11: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation von Wasserstoff an modifizierten Mo/V/W-Mischoxiden.

Katalysator	$k_0$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	$U_{H_{2,500^\circ\text{C}}}$ / %
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	4,7*10 <sup>7</sup>	71,9	4,04
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> + MgO	4,5*10 <sup>7</sup>	77,6	3,7
Mox, 10 % TiO <sub>2</sub> Hombikat	6,7*10 <sup>7</sup>	99,2	2,17
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,hydro</sub>	1,8*10 <sup>7</sup>	70,3	5,1

Hinsichtlich der oxidativen Umsetzung von Wasserstoff an Mo/V/W-Mischoxiden lassen sich daraus folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Die Aktivierungsenergien bzgl. der Wasserstoffumsetzung an unterschiedlichen Mo/V/W-Mischoxiden variieren signifikant. In dem betrachteten Temperaturbereich korrelieren sie jedoch mit den gemessenen Wasserstoffumsätzen. Mischoxide mit hohen Aktivierungsenergien oxidieren die Synthegaskomponente nur geringfügig. So weisen auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerte Mischoxide mit 99 kJ/mol die höchste Aktivierungsenergie auf. Unter stationären Bedingungen wird an diesem Katalysator bei einer Temperatur von 500 °C Wasserstoff jedoch nur in geringem Maße umgesetzt ( $U_{H_{2,500^\circ\text{C}}} < 2,1 \%$ ).

- Die auf diese Weise ermittelten, präexponentiellen Faktoren unterscheiden sich kaum. Ein Zusammenhang zwischen diesen Größen und den Aktivierungsenergien bzw. den Umsätzen kann nicht festgestellt werden. Auffällig sind die ähnlichen Werte sprühgetrockneter Mischoxide, mit und ohne Basenzumischung. Dieses Ergebnis weist somit auf strukturelle Ähnlichkeiten hin, die bereits im Rahmen der Katalysatorcharakterisierung nachgewiesen werden konnten.

### 7.3.6 Zusammenfassung

Bezugnehmend auf das Potential und die generelle Eignung modifizierter Mischoxide als Katalysatoren im Bereich der oxidativen Teerentfernung in CO/H<sub>2</sub>-Atmosphäre, lassen sich basierend auf den Ergebnissen der **TP-Reduktionen** an der **TG/DTA-Apparatur** folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Die im Rahmen dieser Arbeit getesteten Mo/V/W-Katalysatoren (sprühgetrocknete, basisch modifizierte, geträgerte sowie hydrothermal synthetisierte Mischoxide) zeigen in TP-Reduktionen gegenüber der Teermodellkomponente Benzol die höchste Aktivität. Entscheidendes Aktivitätskriterium ist in diesem Zusammenhang der bei 500 °C erzielte Reduktionsgrad, d.h. das Verhältnis von ausgebauter zu vorhandener Sauerstoffmenge ( $n_{O,aus}/n_{O}$ ). Diese Größe liefert in erster Näherung Hinweise auf die Aktivität modifizierter Mischoxide. Im Vergleich zu den Ergebnissen der transienten Reduktionen mit CO/H<sub>2</sub> ist diese Größe im Fall der TPR mit Benzol deutlich gesteigert, vgl. Tabelle 7-12.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten modifizierten Mischoxiddkatalysatoren bringen daher prinzipiell die Voraussetzung mit sich um für den Teerabbau in Synthesegasatmosphäre eingesetzt werden zu können.

- In TP-Reduktionen mit Benzol treten innerhalb der untersuchten, modifizierten Mischoxide signifikante Aktivitätsunterschiede auf. Dies wird zum einen anhand der On Set-Temperaturen des Sauerstoffausbaus ( $T_{Red}$ ) und zum anderen durch den am Temperaturmaximum erzielten Reduktionsgrad deutlich. Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse in Tabelle 7-12 belegt die beobachteten Aktivitätsunterschiede.
- Sowohl auf TiO<sub>2</sub> geträgerte Mischoxide (speziell TiO<sub>2</sub> Hombikat und Nano) als auch hydrothermal präparierte Katalysatoren sind aufgrund der zuvor erwähnten Kriterien potentielle Katalysatoren für die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre, vgl. Tabelle 7-12. Durch die Modellsubstanz Benzol werden diese Katalysatoren bereits



bei niedrigen Temperaturen reduziert und erreichen in dem untersuchten Temperaturbereich zudem den höchsten Reduktionsgrad.

Tabelle 7-12: Zusammenfassung der Ergebnisse der TP-Reduktionen mit CO/H<sub>2</sub> sowie Benzol in der TG/DTA-Apparatur an Mo/V/W-Katalysatoren.

	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x, getr.</sub> TiO <sub>2</sub> , 10 wt-%	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x, hydro.</sub>	Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x, sprüh</sub> + MgO
T <sub>Red</sub> / °C	255	310	205	295
Δm/ % TPR C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,05	0,32	1,33	0,82
(n <sub>0</sub> /n <sub>0<sub>aus.</sub></sub> ) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / %	3,2	13,4	4,1	2,5
(n <sub>0</sub> /n <sub>0<sub>aus.</sub></sub> ) H <sub>2</sub> / %	2,5	3,8	2,8	2,3

Transiente und stationären Untersuchungen im **Strömungsrohrreaktor** zur Quantifizierung des CO/H<sub>2</sub>-Umsatzes stützen die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen. Die Thermogravimetrie ist folglich eine geeignete Analysemethode um die Aktivität von Mischoxiden in Oxidationsreaktionen zu bewerten.

Folgende Ergebnisse lassen sich anhand der in diesem Abschnitt diskutierten Versuche zur CO/H<sub>2</sub>-Oxidation resümieren:

- Transiente und stationäre Messungen führen zu identischen Umsatzverläufen, sodass eine Beeinflussung der Kinetik durch Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden kann. Die standardmäßige Durchführung der weniger zeitintensiven, transienten Versuche ist demzufolge gerechtfertigt.
- Mit Ausnahme MgO-haltiger Mischoxide wird an den hier untersuchten Katalysatoren Wasserstoff im Vergleich zu Kohlenstoffmonoxid verstärkt oxidiert, vgl. Abbildung 7-9. Erklären lässt sich diese Beobachtung durch die nachgewiesene Aktivität von MgO im Bereich der oxidativen Umsetzung von CO.
- Die Umsätze der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> liegen (mit Ausnahme der Ergebnisse hydrothormaler Mischoxide) unter dem im Rahmen dieser Arbeit festgelegten Richtwert von 5 %, vgl. Tabelle 7 -13. Im Temperaturbereich bis 500 °C kann in diesen Fällen demzufolge eine Beeinträchtigung der Gaszusammensetzung durch die Umsetzung der Synthesegaskomponenten ausgeschlossen werden.

An hydrothermal präparierten Katalysatorsystemen sowie bei hohen Einwaagen muss der Zusammenhang von oxidativer Teerumsetzung und Oxidation der Wert-

komponenten separat untersucht werden. Ziel ist es die Teerkomponente möglichst vollständig zu oxidieren, ohne dabei die Synthesegaszusammensetzung zu beeinflussen.

- Die Bestimmung der Aktivierungsenergien über einen Arrhenius-Ansatz, basierend auf stationären Messungen, ist eine geeignete Variante um die Aktivität modifizierter Mischoxide hinsichtlich der Umsetzung der Synthesegaskomponente abzuschätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die auf diese Weise ermittelten Kenngrößen mit den Ergebnissen transients und stationärer Messungen im Strömungsrohrreaktor übereinstimmen. Auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerte Systeme besitzen mit einem Wert von 99,2 kJ/mol innerhalb der untersuchten Mischoxide die höchste Aktivierungsenergie, vgl. Tabelle 7-11.

Tabelle 7-13: Zusammenfassung der  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Umsätze an Mo/V/W-Katalysatoren bei 450 °C bzw. 500 °C und stationärer Reaktionsführung.

Katalysator	U (CO) / %		U (H <sub>2</sub> ) / %	
	450 °C	500 °C	450 °C	500 °C
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}$	0,40	1,07	1,30	4,04
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}} + \text{MgO}$	0,91	2,46	1,21	3,7
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$	0,7	2,46	1,6	5,1
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{geträgert}}$ $\text{TiO}_{2,\text{Hombi}}$ 10 wt-%	0,26	0,81	0,98	2,17

---

## 7.4 Katalytische Performance sprühgetrockneter Mischoxide

Die Untersuchungen zur Teeroxidation an sprühgetrockneten Mischoxiden bilden die Grundlage zur Beurteilung der katalytischen Performance modifizierter Katalysatoren auf Mo/V/W-Basis. Die Versuchsergebnisse stellen somit einen definierten Ausgangspunkt zur Beschreibung mechanistischer Veränderungen, ausgelöst durch Modifikationen am Mischoxidkatalysator, dar.

### 7.4.1 Katalytische Performance sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide während der oxidativen Teerentfernung

Die katalytische Oxidation der Teermodellkomponente Benzol an sprühgetrockneten Mischoxiden wurde in Analogie zu den in Abschnitt 7.3 beschriebenen Experimenten zur Synthesegasumsetzung in der Kinetikapparatur durchgeführt. Generell werden zur Auswertung transienter Versuche die Konzentrationsverläufe der zweiten von insgesamt drei Reaktionsphasen verwendet. Die Ergebnisse des dritten TP-Reaktionszyklus werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich zur Beurteilung der Stabilität herangezogen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Oxidation von Benzol nach einem komplexen Reaktionsschema verläuft, vgl. Abschnitt 6. Neben der Bildung der Totaloxidationsprodukte ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ist auch die partielle Oxidation zu Maleinsäureanhydrid (MSA) möglich. Dieses kann wiederum weiterreagieren und vollständig oxidiert werden.

Die in Abbildung 7-19 gezeigten Konzentrationsverläufe der Benzoloxidation an sprühgetrockneten Mischoxiden bestätigen den zu Grunde gelegten Mechanismus. Die Umsetzung von Benzol beginnt bei etwa 300 °C und steigt mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an. Gleichzeitig wird die Bildung der Reaktionsprodukte beobachtet. Neben den Produkten der Totaloxidation wird ebenfalls die Bildung von MSA detektiert, die mit zunehmender Temperatur an Bedeutung gewinnt.

Der Vergleich der Umsatz- und Selektivitätsverläufe festigt die rein qualitativen Beobachtungen, vgl. Abbildung 7-19 (rechts). Die MSA-Selektivität nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und bleibt ab etwa 400 °C konstant. Der leichte Rückgang ab etwa 450 °C lässt sich durch die einsetzende Oxidation von MSA erklären.

Am Temperaturmaximum und einem Benzolumsatz von ca. 45 % beträgt die Selektivität zu dem unerwünschten, teiloxidierten Zwischenprodukt etwa 80 %. An sprühgetrockneten Mischoxiden bildet Maleinsäureanhydrid somit das Hauptprodukt der oxidativen Umsetzung von Benzol.

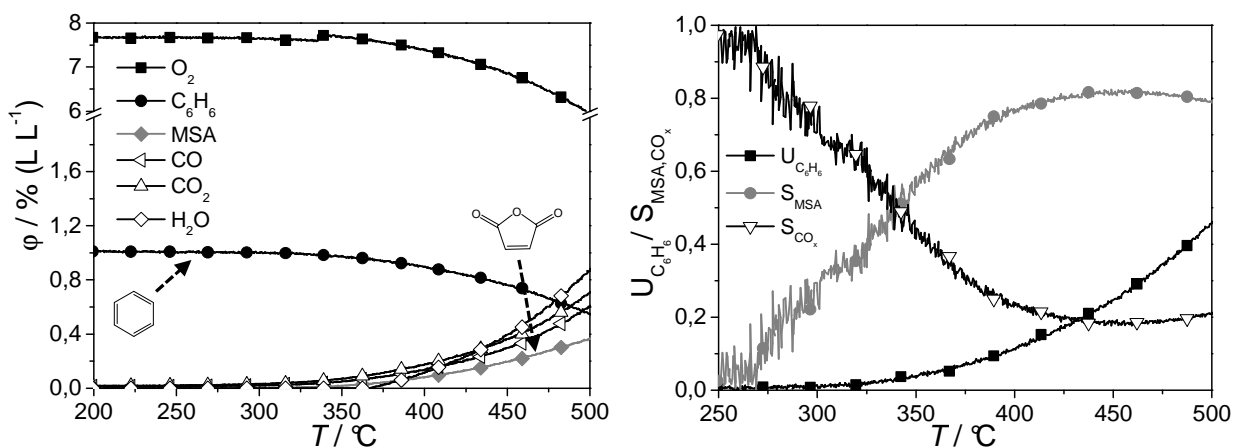


Abbildung 7-19: Konzentrationsverläufe (links) sowie Umsatz und Selektivitäten (rechts) der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die in Abbildung 7-20 gezeigten Elementbilanzen dieser Reaktion (vgl. Abbildung 7-19) weisen bezüglich der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Temperaturbereich bis  $500^\circ\text{C}$  nur geringe Defizite auf. So befindet sich die Wiederfindungsrate dieser Elemente im gesamten Temperaturbereich oberhalb von 97 %. Die guten Bilanzen weisen darauf hin, dass alle Edukte detektiert bzw. analysiert werden, die Kalibrierung eine hohe Genauigkeit aufweist und keine Sorptionsvorgänge stattfinden, die zu Abweichungen führen würden.

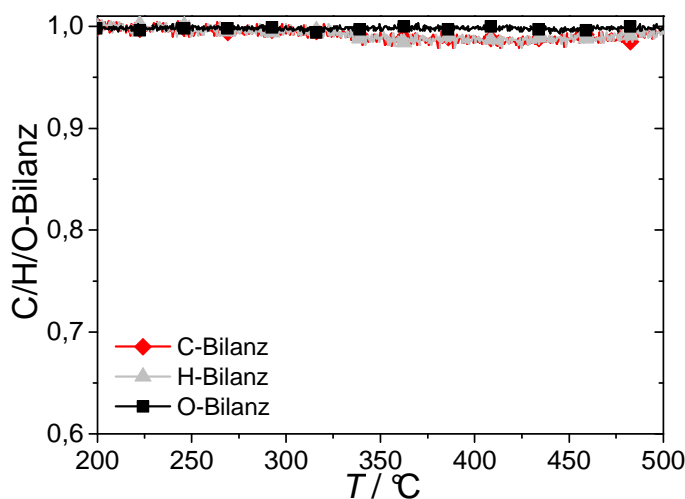


Abbildung 7-20: C/H/O-Bilanzen der in Abbildung 7-19 gezeigten Reaktion.

Der Vergleich mit den Ergebnissen stationärer Versuche unter ansonst identischen Reaktionsbedingungen in Abbildung 7-21 zeigt, dass Umsatz- und Selektivitätsverläufe beider Messungen übereinstimmen. Daraus kann gefolgert werden, dass bei den gewählten, transienten Reaktionsbedingungen ein quasistationärer Zustand am Katalysator vorliegt. Die TP-Reaktionsmethode eignet sich somit zur Evaluierung des Potentials sowie zur Bestimmung der katalytischen Performance sprühgetrockneter Mischoxide.

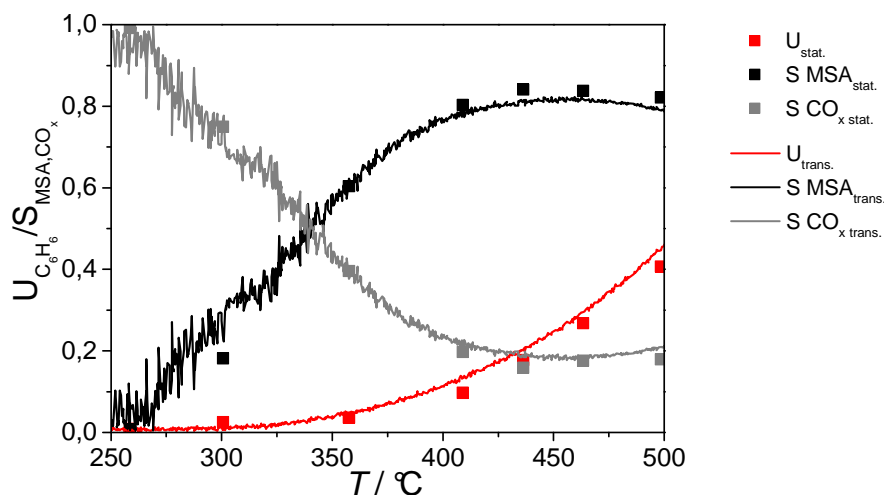


Abbildung 7-21: Gegenüberstellung der Umsätze von Benzol sowie der Selektivitäten zu MSA bzw.  $\text{CO}_x$  an sprühgetrockneten Mischoxiden bei transientser und stationärer Reaktionsführung, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  sprüh.,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ mL min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sprühgetrocknete Katalysatoren die Teermodellkomponente Benzol oxidieren. Allerdings bildet mit einer Ausbeute von etwa 33 % bei 500 °C, Maleinsäureanhydrid das Hauptprodukt der katalytischen Umsetzung. Zudem weisen sprühgetrocknete Mischoxiddkatalysatoren im Bereich der Teeroxidation eine geringe Aktivität auf. Unter stationären Bedingungen liegt der Benzolumsatz lediglich bei etwa 40 % ( $T = 500^\circ$ ). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, die zu einer weiteren Umsatzsteigerung führen würde, ist allerdings aufgrund von einsetzender Desaktivierung und zunehmender Oxidation der Synthesegaskomponenten nicht möglich, vgl. Abschnitt 5.2.1 (S. 72) bzw. Abschnitt 7.3.1 (S. 104).

Um den Einfluss veränderter Prozessparameter auf den Reaktionsverlauf bzw. die Kinetik zu untersuchen wurde die Katalysatoreinwaage sowie die Sauerstoffkonzentration variiert.

Die detaillierte Betrachtung des Masseneinflusses ist von Bedeutung, da der Umsatz nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Verweilzeit abhängig ist. Diese wird durch die Katalysatoroberfläche mitbestimmt und nimmt mit steigender Katalysatormasse, d.h. mit der Anzahl an Aktivzentren, zu. Die Selektivität hingegen wird lediglich von der Temperatur beeinflusst. Daher kann ein Katalysator mit schlechterer Ausbeute aber höherer Selektivität bei einer erhöhten Einwaage letztlich eine bessere Performance aufweisen.

Das in Abbildung 7-22 dargestellte Ergebniss der Massenvariation zeigt, dass die Katalysatoreinwaage einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten sprühgetrockneter Mischoxide hat.

Mit zunehmender Katalysatormasse erhöht sich aufgrund veränderter Verweilzeiten der Umsatz nahezu proportional. Eine Verdopplung der Einwaage führt in dem hier gezeigten Bereich (200 - 500 °C) und bei Katalysatoreinwaagen zwischen 50 und 300 mg, zu einer annähernden Verdopplung des Benzolumsatzes. Gleichzeitig nehmen die Selektivitäten bzgl. MSA mit steigender Katalysatoreinwaage zu. Die Selektivitäten bzgl. der Total-oxidationsprodukte verhalten sich entsprechend.

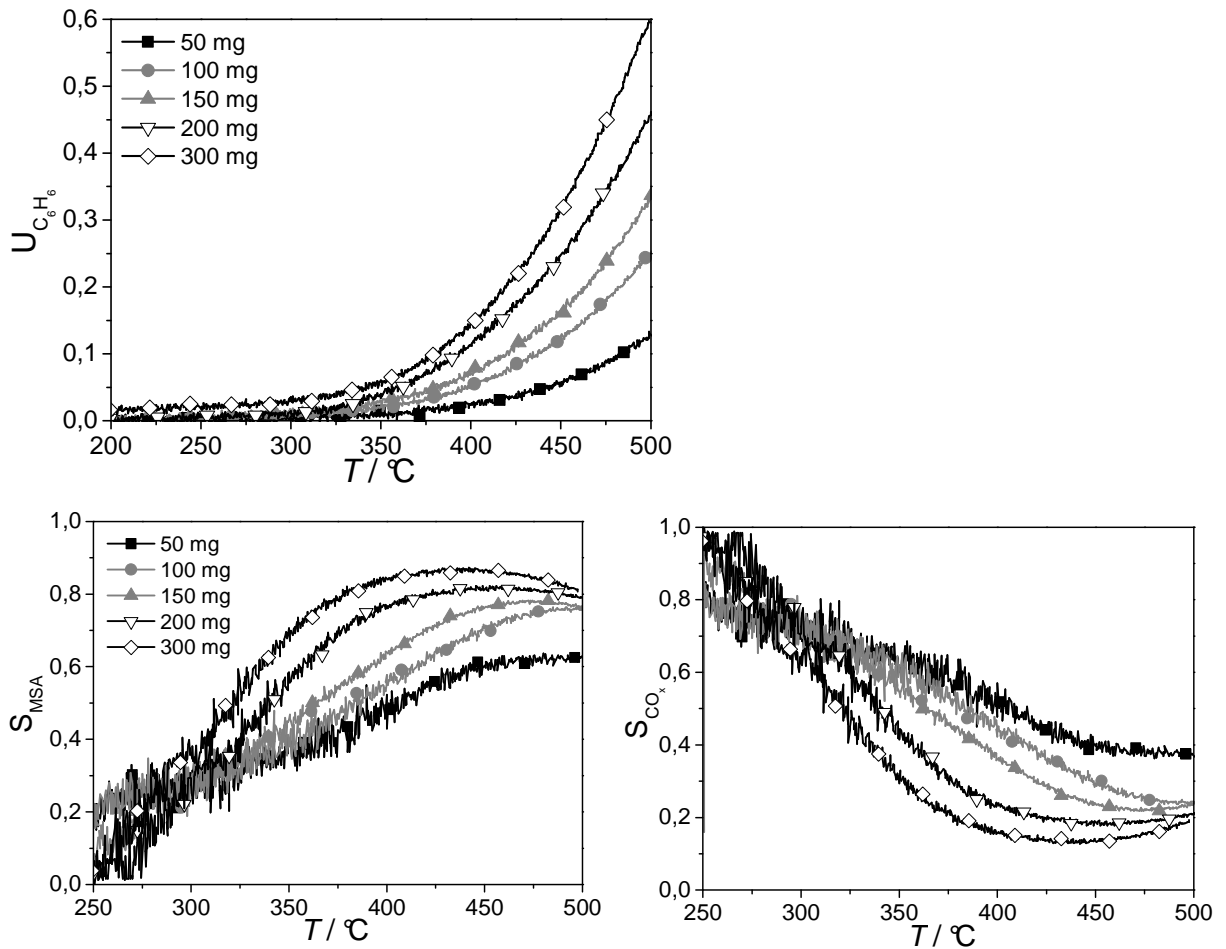


Abbildung 7-22: Einfluss der Katalysatoreinwaage auf die Oxidation von Benzol bei transienter Reaktionsführung,  $Mo_8V_2W_1O_{x,sprüh}$  (50/ 100/ 150/ 200 bzw. 300 mg),  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $L L^{-1}$ ]  $O_2$ , 1 % [ $L L^{-1}$ ]  $C_6H_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Diese Beobachtungen lassen sich unter Zuhilfenahme des Reduktionsgrades  $\alpha$  erklären, vgl. Gleichung 7-15. Dieser ist definiert als das Verhältnis der Sauerstoffleerstellen und Anzahl der Sauerstoffatome, die bei vollständiger Oxidation des Katalysators vorhanden sind, unter Annahme, dass die Metalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen [Böh2000].

$$\alpha = \frac{n_{O,vacant}}{n_{O,gesamt}} \quad (\text{Gl. 7-15})$$

In Vorarbeiten konnte gezeigt werden, dass ein hohes Sauerstoffangebot die Totaloxidation begünstigt [Men2011]. Dies entspricht einem niedrigen Reduktionsgrad. Umgekehrt steigt die Selektivität bzgl. der Partialoxidaionsprodukte, wenn sich vergleichsweise wenig Sauerstoff auf der Oberfläche befindet. Der Reduktionsgrad ist in diesem Fall gleich eins:

$\alpha \rightarrow 0$  : bevorzugt Totaloxidation,  $S$  klein

$\alpha \rightarrow 1$  : bevorzugt Partialoxidation,  $S$  hoch

Dies bedeutet, dass im Anfangsbereich der Mischoxidschüttung vermehrt Totaloxidation erfolgt, während das Edukt, in unserem Fall Benzol, am Ende der Schüttung überwiegend partial oxidiert wird. Die in Abbildung 7-23 gezeigte Graphik fasst diese Überlegungen zusammen.

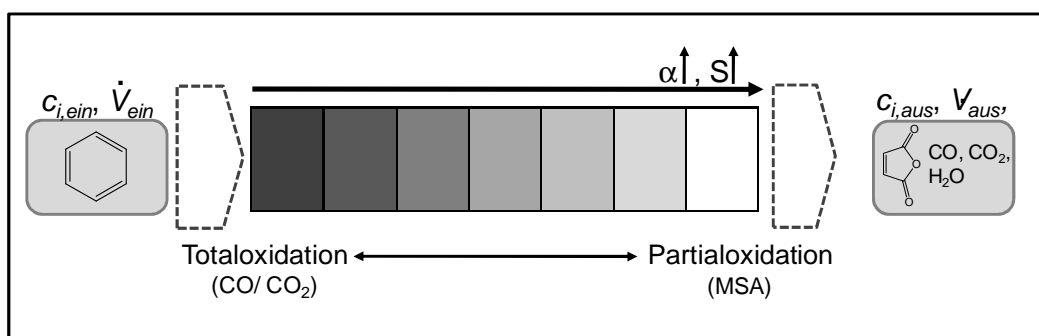


Abbildung 7-23: Verlauf des Reduktionsgrades und der Selektivitäten entlang einer Katalysatorschüttung im Strömungsrohrreaktor. Mit zunehmendem Reduktionsgrad erhöht sich die Selektivität der Partialoxidation.

Eine höhere Katalysatoreinwaage führt folglich zur Intensivierung der Partialoxidation und zu einer Steigerung der MSA-Ausbeute. Gleichzeitig wird jedoch auch die oxidative Umsetzung von Benzol begünstigt und höhere Umsätze werden erzielt. Dies steht in Einklang mit den in Abbildung 7-22 getroffenen Beobachtungen und erklärt auf diese Weise die dort detektierten Reaktionsverläufe.

Für Folgeversuche werden 200 mg Katalysator als Standardeinwaage festgelegt. Diese Menge stellt einen guten Kompromiss zwischen möglichst hohem Umsatz und geringer MSA-Selektivität dar.

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, inwieweit die Sauerstoffkonzentration die Kinetik der Benzoloxidation und somit das Produktspektrum beeinflusst.

Den Reaktionsverläufen in Abbildung 7-24 ist zu entnehmen, dass eine Erhöhung des Sauerstoffvolumenanteils von 2,5 auf 10 % sowohl die Aktivitäten als auch die Selektivitäten beeinflusst. Eine weitere Steigerung der Sauerstoffkonzentration auf 12,5 % hat keinen Effekt

auf den Reaktionsverlauf. Dies lässt darauf schließen, dass eine Sättigung der Sauerstoffkonzentration eingetreten ist und mit hoher Wahrscheinlichkeit alle Sauerstoff-Adsorptionszentren auf der Katalysatoroberfläche belegt sind.

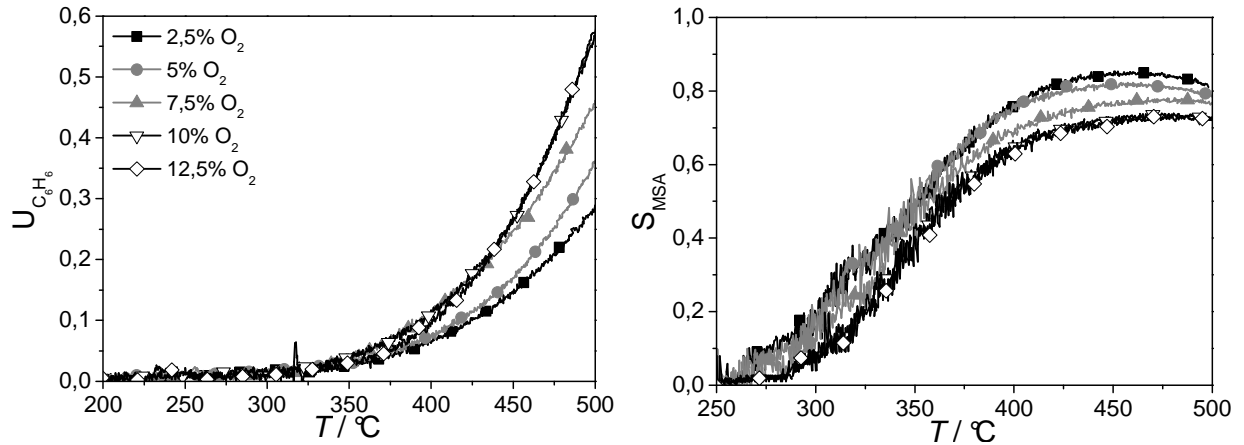


Abbildung 7-24: Einfluss des Sauerstoffvolumenanteils auf die Oxidation von Benzol bei transienter Reaktionsführung, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{10}$ , sprüh.,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$ , (2,5/ 5/ 7,5/ 10 bzw. 12,5 %)  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Eine Erklärung dieser Beobachtungen liefert der Mars-van-Krevelen-Mechanismus, der den Verlauf von Oxidationsreaktionen an Übergangsmetalloxiden dieser Art beschreibt. Die Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen - Oxidation des Sauerstoffakzeptors  $R$  (hier Benzol) durch Gittersauerstoff und Reoxidation des reduzierten Katalysators durch Sauerstoff aus der Gasphase - werden über Potenzansätze beschrieben und sind folgendermaßen definiert [Mar1954]:

$$r = \frac{k_{\text{Ox}} \cdot k_{\text{Red}} \cdot p_{\text{O}_2}^n \cdot p_R}{k_{\text{Ox}} \cdot p_{\text{O}_2}^n + k_{\text{Red}} \cdot p_R} \quad (\text{Gl. 7-16})$$

Unter der Prämisse, dass  $p_{\text{O}_2}$  nicht viel größer ist als  $p_R$  sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden: Falls  $k_{\text{Ox}} \gg k_{\text{Red}}$  ist die Katalysatoroberfläche oxidiert und die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht von der Sauerstoffkonzentration abhängig.

Falls  $k_{\text{Ox}} \ll k_{\text{Red}}$  ist die Oberfläche des Katalysators reduziert. Die Reoxidation ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich durch die Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird.

Der Abgleich mit den Versuchsergebnissen in Abbildung 7-24 bestätigt den zweiten Fall und begründet dadurch die Abhängigkeit der Aktivität von der Sauerstoffkonzentration. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils führt folglich zu einer Umsatzsteigerung.

Die Beeinflussung der Selektivitäten indes, lässt sich erneut auf den Reduktionsgrad zurückführen, vgl. Abbildung 7-23. Ein höheres Sauerstoffangebot führt zu einem niedrigeren



Reduktionsgrad und folglich auch zu geringeren MSA-Selektivitäten. Im Hinblick auf eine vollständige Teerentfernung sind daher hohe Sauerstoffkonzentrationen zu bevorzugen.

In den Folgeversuche wird Sauerstoff dennoch weiterhin in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf Benzol, hinzudosiert, da ein gesteigertes Sauerstoffangebot ebenfalls die Oxidation der Synthesegaskomponenten begünstigen würde.

Die Eignung heterogener Katalysatoren für zukünftige, großtechnische Anwendungen wird neben der generellen Performance, d.h. Umsatz und Selektivät, durch die Langzeitstabilität und das Desaktivierungsverhalten bestimmt.

Um dies zu überprüfen werden im Rahmen eines Katalysatorstresstests die temperaturprogrammierten Zyklen mehrfach wiederholt, der Desaktivierungsprozess beschleunigt und so die Stabilität sprühgetrockneter Mischoxide ermittelt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 7-25 gezeigt.

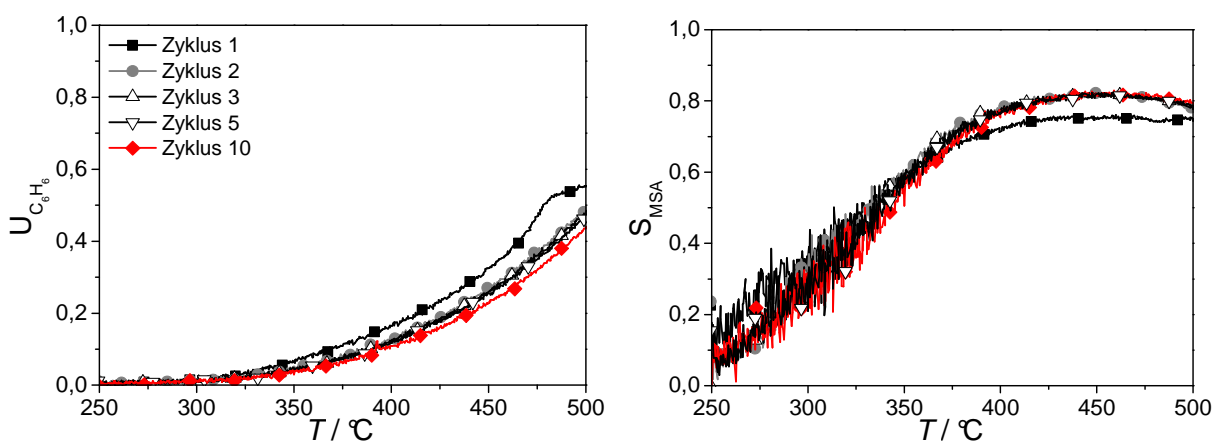


Abbildung 7-25: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide im Rahmen eines Stresstests. Umsätze und Selektivitäten während zehn aufeinanderfolgender TP-Reaktionszyklen, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Von dem ersten zum zweiten Zyklus ist im Fall sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide eine geringe Aktivitätsabnahme zu erkennen, die auf Restrukturierungsprozesse während des Einfahrvorgangs zurückzuführen ist. Ab dem zweiten Zyklus ist der Katalysator stabil, sodass im Weiteren Reaktionsverlauf reproduzierbare Umsatz- bzw. Selektivitätsverläufe detektiert werden.

Erklärt wird diese Beobachtung unter Einbeziehung der Ergebnisse der Katalysatorcharakterisierung, vgl. Abbildung 7-26. Die Gegenüberstellung verdeutlicht die erhöhte Kristallinität ausgebauter Mischoxidproben im Vergleich zum Ausgangssystem. Das XRD-Spektrum des eingefahrenen Katalysators weist zusätzliche Reflexe auf und belegt dadurch die eintretende Rekristallisation. Auch auf den dazugehörigen REM-Aufnahmen sind

strukturierte Bereiche deutlich erkennbar. Die Morphologie sprühgetrockneter Systeme bleibt im weiteren Reaktionsverlauf unverändert und erklärt auf diese Weise die gleichbleibende Aktivität.

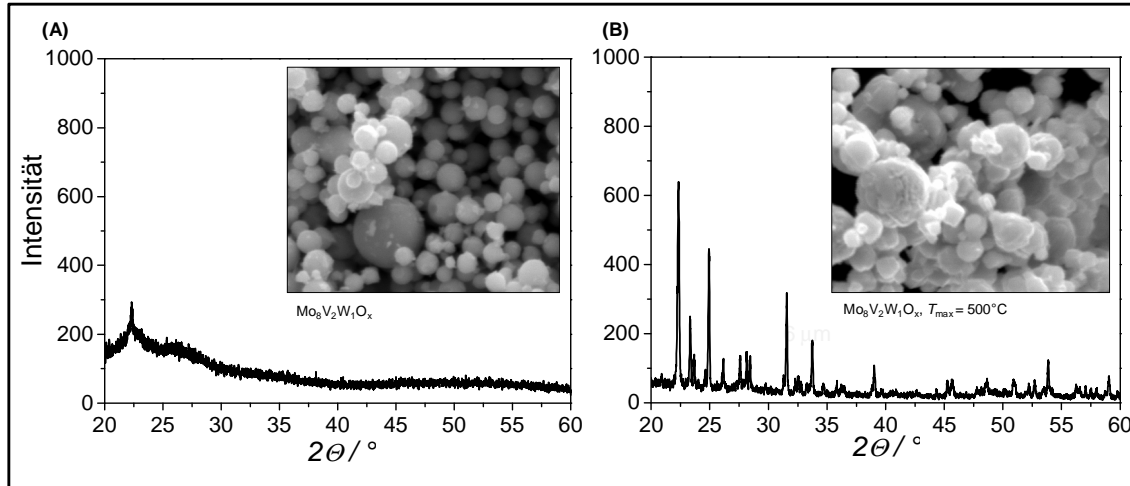


Abbildung 7-26: XRD-Spektren sowie REM-Aufnahmen des kalzinieren (A) sowie des ausgebauten, sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxids (B).

Ergänzend dazu wurde die Langzeitstabilität sprühgetrockneter Mischoxide in stationären Messung bei  $475^\circ\text{C}$  über eine Laufzeit von 50 h überprüft. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 7-27 gezeigt.

Die Konstanz der über einen Zeitraum von zwei Tagen detektierten Konzentrationsverläufe bestätigt, dass der sprühgetrocknete Katalysator eine zufriedenstellende Stabilität aufweist. Sprühgetrocknete Mischoxide erfüllen somit die an sie gestellten Anforderungen und eignen sich als Ausgangssystem für weitere Modifikationen.

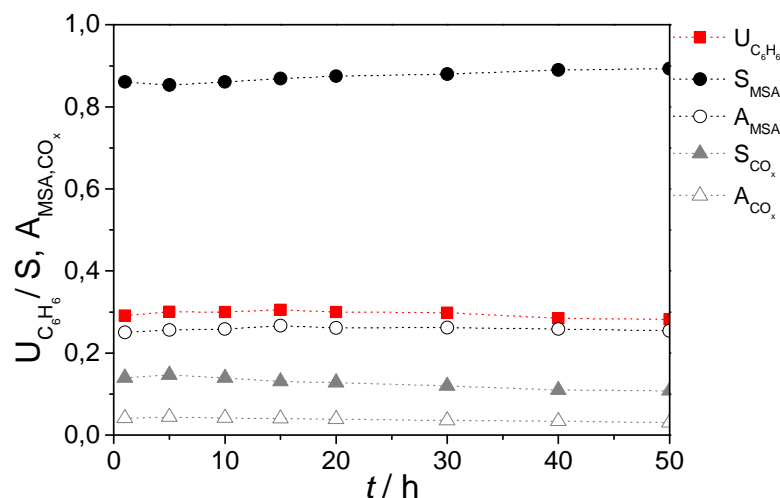


Abbildung 7-27: Untersuchung der Langzeitstabilität sprühgetrockneter Mo/V/W-Katalysatoren im Rahmen stationärer Messung von Benzol und Sauerstoff bei  $475^\circ\text{C}$ ,  $200\text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_{x,\text{sprüh}}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100\text{ ml min}^{-1}$ ,  $1\text{ \% [L L}^{-1}\text{]} \text{ C}_6\text{H}_6$ ,  $7,5\text{ \% [L L}^{-1}\text{]} \text{ O}_2$  in Argon.

---

#### 7.4.2 Katalytische Aktivität der reinen Metalloxide - $\text{MoO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{WO}_3$ -

Aufgrund der strukturellen Vielfalt des quartären Mischoxids kann die exakte Phasenzusammensetzung des verwendeten Katalysators nicht eindeutig bestimmt werden, sodass es schwierig ist den Mechanismus der Benzoloxidation eindeutig aufzuklären. Um den Einfluss der einzelnen Metalle bei der Teeroxidation bzw. die am Katalysator ablaufenden Reaktionen zu verstehen, ist es hilfreich die Komplexität des quartären Systems zu reduzieren.

Bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure an demselben Katalysatorsystem konnte in Vorarbeiten herausgearbeitet werden, dass  $\text{MoO}_3$  inaktiv,  $\text{V}_2\text{O}_5$  aktiv aber unselektiv und  $\text{WO}_3$  nahezu inert ist [Kam2007]. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Aktivität soll daher auch für die Oxidation der Teermodellkomponente Benzol an den reinen Metalloxiden,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ , abgeleitet werden. Ziel ist es den Mechanismus der Oxidation an sprühgetrockneten Mischoxid ganzheitlich zu verstehen, den Katalysator gezielt zu optimieren und rational an sich ändernde Anforderungen anzupassen.

Die Umsatzverläufe von Benzol an den reinen Metalloxiden sind in Abbildung 7-28 gegenübergestellt. Bei der Katalysatoreinwaage wurde darauf geachtet, dass der Metallanteil des reinen Oxids mit dem Metallanteil im Mischoxid übereinstimmt. Die exakten Einwaagen sind im Anhang tabelliert, vgl. Abschnitt 10.3.1.

Die Auswertung zeigt, dass an reinem Vanadium-(V)-oxid deutlich höhere Umsätze erzielt werden als an dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Katalysator. Bereits ab einer Temperatur von 350 °C steigt der Benzolumsatz stark an und erreicht ab etwa 450 °C Vollumsatz.

Sowohl  $\text{MoO}_3$  als auch  $\text{WO}_3$  sind nahezu inert. Im Temperaturbereich bis 500 °C setzen diese Oxide die Teermodellkomponente nur in geringem Maße um ( $U_{\text{Benzol}} < 4\%$ ). Als Katalysatoren für die Oxidation von Teer sind sie daher ungeeignet. In der folgenden Diskussion werden diese Oxide nicht weiter berücksichtigt.

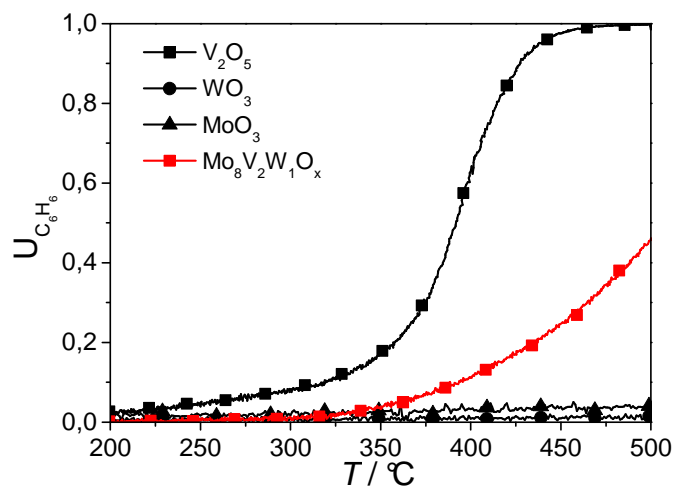


Abbildung 7-28: Vergleich der Umsätze der Reaktionen von Benzol mit Sauerstoff an den reinen Metalloxiden ( $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ) sowie an dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxid bei transienter Reaktionsführung,  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $L L^{-1}$ ]  $O_2$ , 1 % [ $L L^{-1}$ ]  $C_6H_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die Selektivitätsverläufe der temperaturprogrammierten Reaktion an  $V_2O_5$  zeigen in der Gegenüberstellung mit den Ergebnissen des sprühgetrockneten Mischoxids, dass die MSA-Selektivitäten ab ca.  $400^\circ\text{C}$  voneinander abweichen. Verglichen mit dem sprühgetrockneten Katalysator ist diese bei  $500^\circ\text{C}$  um etwa 25 % verringert und beträgt etwa 53 %, vgl. Abbildung 7-29. Im Hinblick auf die Totaloxidation weist der Einsatz von Vanadiumoxid daher einen leichten Vorteile auf: Benzol wird vollständig oxidiert und die Selektivität zu MSA ist reduziert.

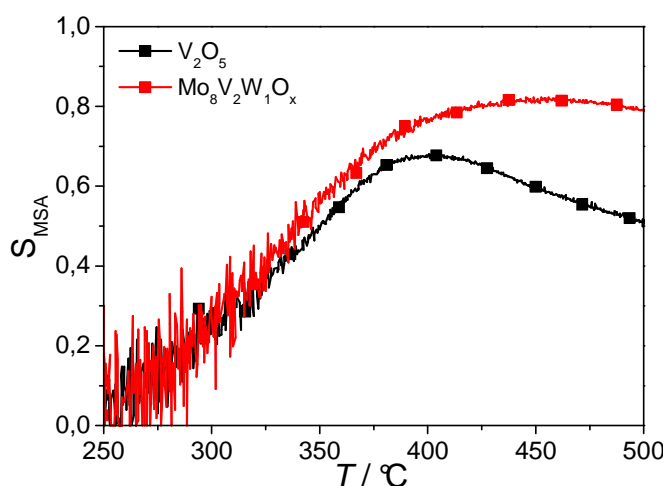


Abbildung 7-29: MSA-Selektivitäten der in Abbildung 7-28 beschriebenen TP-Reaktion von Benzol an  $V_2O_5$  bzw.  $Mo_8V_2W_1O_x$ .

Voraussetzung für den großtechnischen Einsatz dieses Oxides ist jedoch auch die gleichzeitig geringe Umsetzung der Synthesegasbestandteile durch Oxidation. Abbildung 7-30 zeigt die

Ergebnisse der CO/H<sub>2</sub>-Oxidation unter stationären und transienten Bedingungen an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie an sprühgetrocknetem Mischoxid.

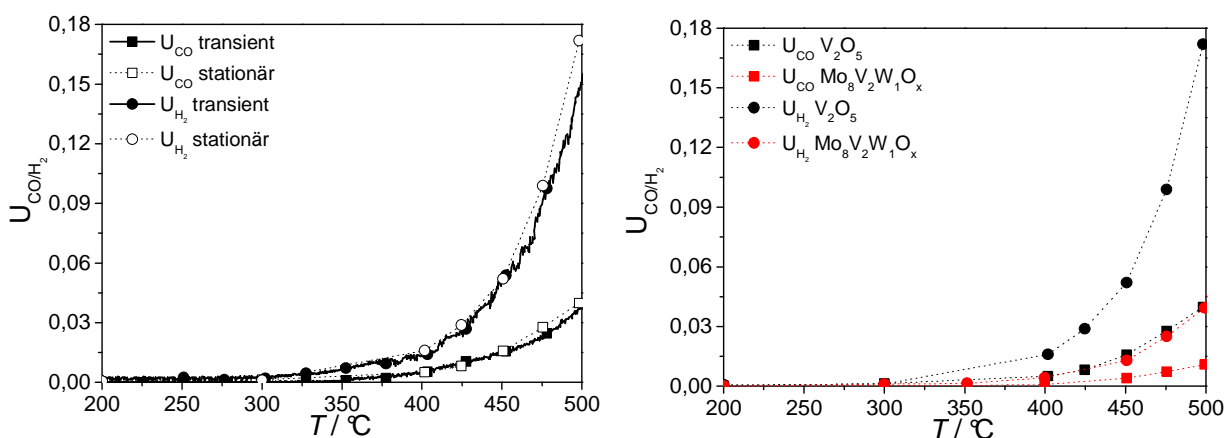


Abbildung 7-30: Umsätze von CO/H<sub>2</sub> bei transienter bzw. stationärer Reaktionsführung an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (links), bzw. Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten sprühgetrockneter Mischoxide bei stationärer Reaktionsführung (rechts), 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> bzw. 118 mg V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 6 % [L L<sup>-1</sup>] CO, 6 % [L L<sup>-1</sup>] H<sub>2</sub>, 6 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass im Vergleich zu dem Referenzkatalysator V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine gesteigerte Aktivität besitzt und die Synthesegaskomponenten in erhöhtem Maße umsetzt, vgl. Abbildung 7-30 (rechts). Während an sprühgetrockneten Katalysatoren in dem hier gezeigten Temperaturbereich der Kohlenstoffmonoxidumsatz einen Wert von 1 % nicht überschreitet, beträgt dieser beim Einsatz von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> knapp 3,8 %. Gleichzeitig setzt an diesem Katalysator die Oxidation von Wasserstoff bei etwa 50 °C niedrigeren Temperaturen ein. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 500 °C beträgt der Umsatz ca. 17 %.

Da als Bedingung für eine effektive und zugleich ökonomische Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre festgelegt wurde, dass der Umsatz der Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> 5 % nicht überschreiten sollte, kann V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur in einem begrenzten Temperaturbereich eingesetzt werden.

Abbildung 7-31 fasst die Ergebnisse der Benzoloxidation an V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusammen. Die Auswertung veranschaulicht, dass ab etwa 440 °C signifikante Mengen des vorhandenen Wasserstoffs oxidiert werden ( $U_{\text{CO/H}_2} > 5 \%$ ). Dies hat zur Folge, dass bei höheren Temperaturen der Gesamtprozess aufgrund zu hoher Energieverluste unwirtschaftlich wird. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die Limitierung der Reaktionstemperatur ( $T_{\text{Reaktion}} < 440 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

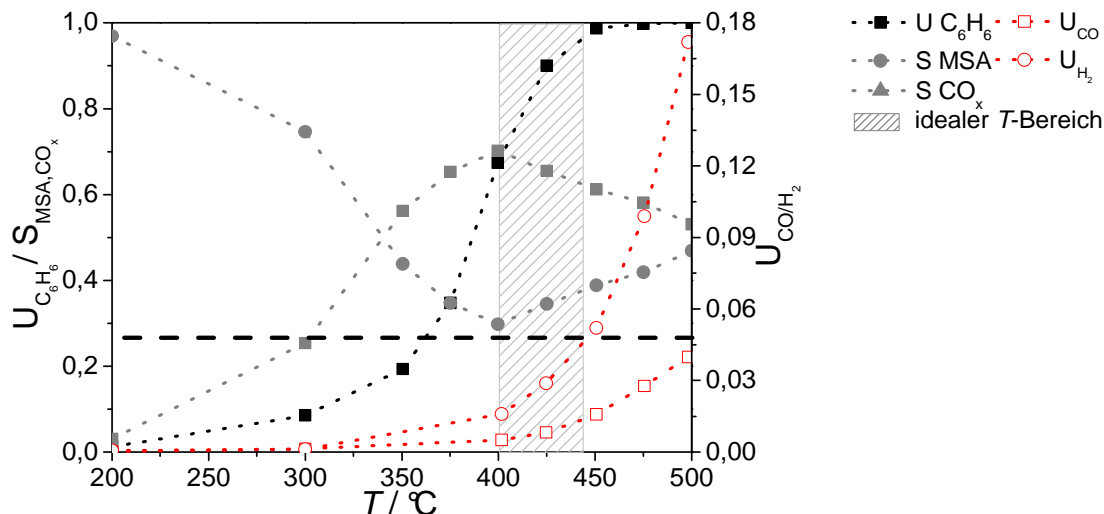


Abbildung 7-31: Zusammenfassung der Messergebnisse der Benzol bzw. der CO/H<sub>2</sub>-Oxidation an reinem V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter den in Abbildung 7-30 genannten, stationären Reaktionsbedingungen.

Zusammenfassend lassen sich basierend auf den transienten bzw. stationären Messungen an den reinen Metalloxiden folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- In TP-Experimenten zeigte sich, dass V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vergleich zu sprühgetrockneten Mischoxiden (Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>: U<sub>Benzol</sub> 450 °C = 24 %) eine höhere Aktivität aufweist (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: U<sub>Benzol</sub> 450 °C = 98 %).
- In Anlehnung an die Versuche zur Acroleinoxidation lässt sich im Fall der Teer-oxidation resümieren, dass MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> die Teerkomponente nur in geringem Maße umsetzen (U < 5 %). V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> indes ist sehr aktiv und selektiv. Vanadium- bzw. Vanadiumsauerstoff-Spezies scheinen folglich entscheidende Strukturen für die Oxidation der Teermodellkomponente darzustellen.
- Für eine industrielle Anwendung ist reines Vanadiumoxid dennoch nur eingeschränkt verwendbar, da gleichzeitig die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> verstärkt oxidiert sowie weiterhin erhebliche Mengen MSA gebildet werden.

In zukünftigen Betrachtungen sollte allerdings der Kostenvorteil durch das günstigere Ausgangsmaterial nicht unberücksichtigt bleiben und überprüft werden.

### 7.4.3 Zusammenfassung

In Abbildung 7-32 sind die wichtigsten Versuchsergebnisse der Teeroxidation in CO/H<sub>2</sub>-Atmosphäre an sprühgetrockneten Mischoxiden zusammengestellt.

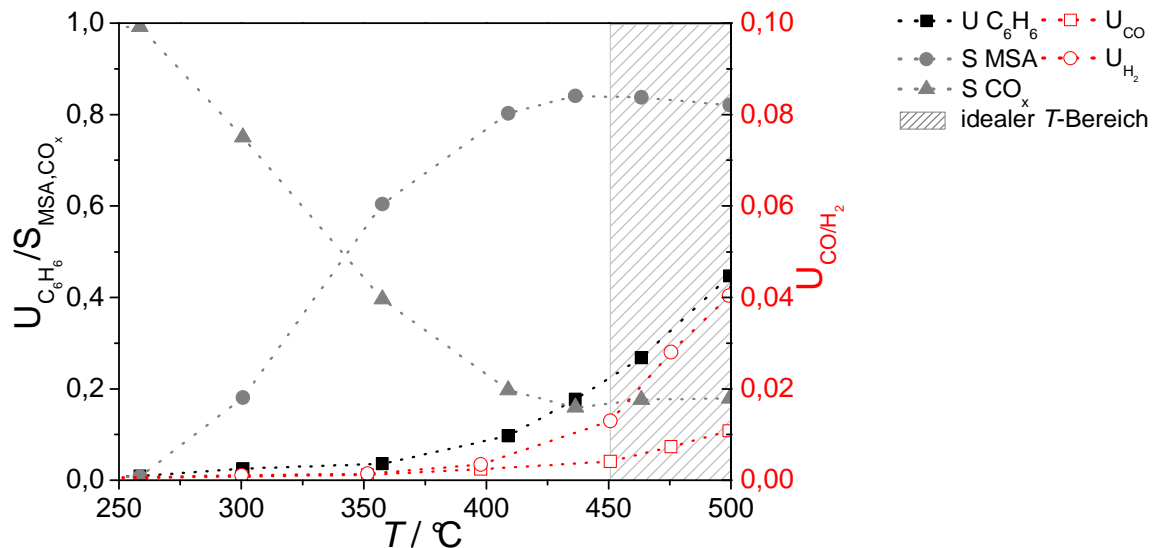


Abbildung 7-32: Gegenüberstellung des Umsatzes und Selektivitäten der CO/H<sub>2</sub>- bzw. der Benzol-Oxidation an sprühgetrockneten Mischoxiden bei stationärer Reaktionsführung.

Die Graphik veranschaulicht, dass an sprühgetrockneten Katalysatoren eine oxidative Teerentfernung in Anwesenheit der Synthesegaskomponenten prinzipiell möglich ist. Die Teermodellkomponente Benzol wird oxidiert ( $U_{500^\circ C} = 45\%$ ), ohne dass in dem untersuchten Temperaturbereich mit Einschränkungen durch zu hohe CO/H<sub>2</sub>-Umsätze zu rechnen ist ( $U_{CO} < 1,3$  bzw.  $U_{H_2} < 4,04\%$ ).

Die mäßige Aktivität sprühgetrockneter Mischoxide im Allgemeinen führt dazu, dass hohe Temperaturen generell zu bevorzugen sind. Aufgrund eintretender Katalysatordesaktivierung sollten diese jedoch 500 °C nicht überschreiten.

Ferner lassen sich anhand der in diesem Abschnitt diskutierten Versuchsergebnisse folgende Erkenntnisse zur katalytisch oxidativen Teeroxidation in Synthesegasatmosphäre an sprühgetrockneten Mischoxiden zusammenfassen:

- Sowohl durch eine Steigerung der Katalysatoreinwaage als auch durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration ist es möglich den Benzolumsatz zu optimieren. Dies ist auf veränderte Verweilzeiten, ausgelöst durch eine Erhöhung der Aktivzentrenanzahl, sowie auf eine Begünstigung der Reoxidation zurückzuführen. Die Selektivitäten indes werden primär durch den Reduktionsgrad des Katalysators und die Reaktionstemperatur gesteuert, vgl. Abbildung 7-22 bzw. Abbildung 7-24.

Im Zwiespalt zwischen hohen Umsätzen auf der einen und niedrigen MSA-Selektivitäten auf der anderen Seite, führt eine Katalysatoreinwaage von 200 mg und ein Sauerstoffanteil von 7,5 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) zu den besten Ergebnissen und wird daher als Standardbedingung für Folgeversuche festgelegt.

- Die Auswertung stationäre und transients Experimente führt zu identischen Umsatz- bzw. Selektivitätsverläufen. Daraus kann gefolgert werden, dass die Geschwindigkeit der Reoxidation eine untergeordnete Rolle spielt und quasistationäre Bedingungen vorliegen. TP-Experimente sind somit eine geeignete Methode zur Evaluierung des katalytischen Potentials modifizierter Mischoxide im Bereich der oxidative Teer-entfernung, vgl. Abbildung 7-21.
- Zum jetzigen Zeitpunkt eignen sich sprühgetrocknete Mischoxide nicht für den industriellen Einsatz, da MSA das Hauptprodukt der Teeroxidation bildet. Mit etwa 45 % ( $T = 500\text{ °C}$ ) ist der Umsatz zudem optimierungsbedürftig, vgl. Abbildung 7-19.
- Messungen an den reinen Metalloxiden  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  haben gezeigt, dass  $\text{V}_2\text{O}_5$  aktiv und selektiv ist. Die anderen Monometalloxide sind nahezu inert und setzen die Teerkomponente nur in geringem Maße um. Das Potential von  $\text{V}_2\text{O}_5$  als potentieller Teeroxidationskatalysator ist im nächsten Schritt gesondert zu bewerten. Messungen an dem reinen Oxid haben gezeigt, dass im Vergleich zur sprühgetrockneten Referenz der Einsatz dieses Katalysators zu höheren Umsätze und niedrigeren MSA Selektivitäten führt, vgl. Abbildung 7-31. Nachteilig ist allerdings, dass das Monometalloxid ebenfalls die Synthesegaskomponenten verstärkt oxidiert, vgl. Abbildung 7-30.

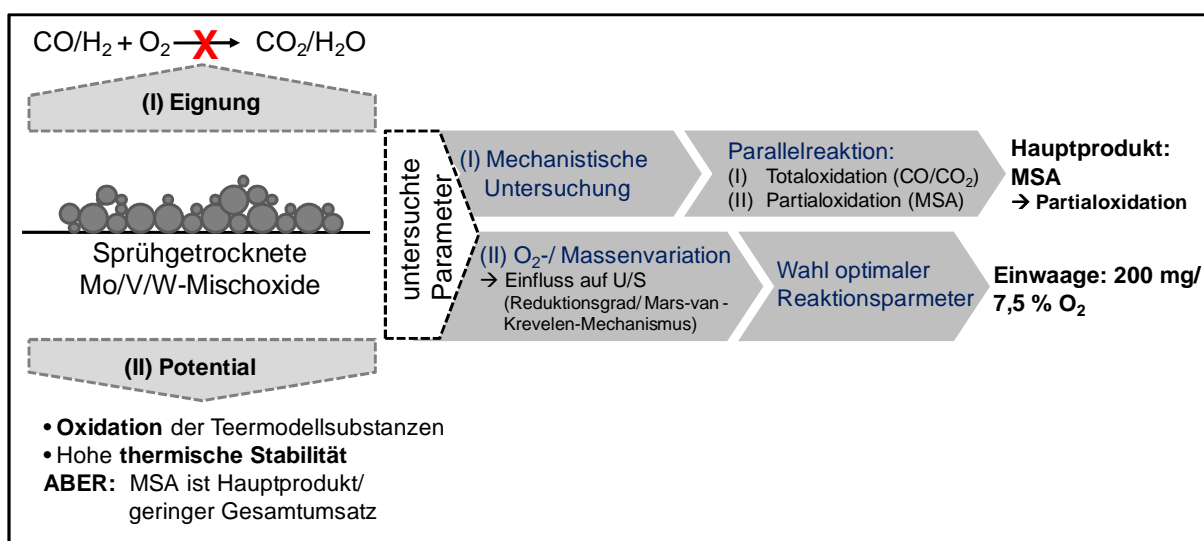


Abbildung 7-33: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Benzoloxidation an sprühgetrockneten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren.



Das in Abbildung 7-33 gezeigte Schema fasst die Versuchsergebnisse in graphischer Form zusammen. Es verdeutlicht, dass die Messungen an sprühgetrockneten Mischoxiden wichtige Informationen über den Mechanismus und die Kinetik der Benzoloxidation liefern konnten (Partial- vs. Totaloxidation) sowie zur Wahl geeigneter Prozessparameter beigetragen haben (Einwaage: 200 mg, O<sub>2</sub>-Anteil: 7,5 %).

## 7.5 Katalytische Performance basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide

Eine Modifizierung des sprühgetrockneten Katalysators mit basischen Komponenten soll die katalytische Performance des Mischoxids hinsichtlich der Totaloxidation von Teer verbessern. Durch das Zumischen alkalischer, anorganischer Feststoffe werden basische Zentren auf der Mischoxidoberfläche implementiert, die die Wechselwirkung zwischen intermediär gebildeten Oxygenaten (MSA) und dem Katalysator intensivieren sollen. Ziel ist es, die Desorption unerwünschter saurer Zwischenprodukte von der Katalysatoroberfläche zu verhindern und so die Teermodellkomponente vollständig zu oxidieren.

Um die exakte Wirkungsweise von Basen bzw. den Mechanismus der Oxidation der Teermodellsubstanz Benzol an basisch modifizierten Mischoxiden näher zu untersuchen, wurde vorab eine Versuchsstrategie entwickelt, die Aufschluss über die am Katalysator ablaufenden Vorgänge liefern soll. Diese ist in Abbildung 7-34 skizziert.

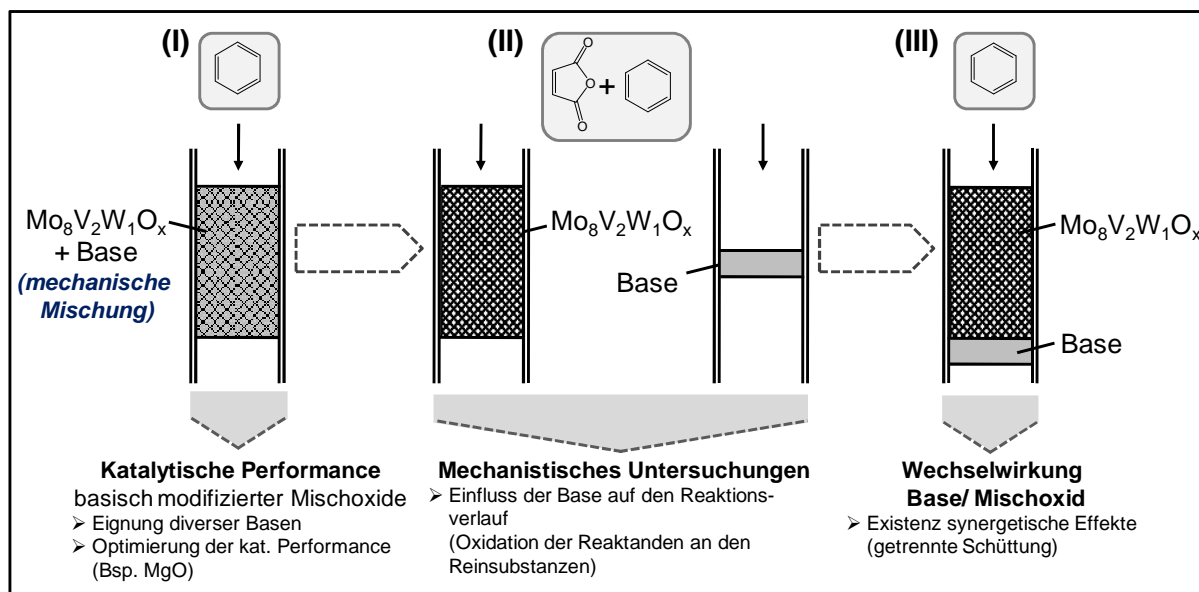


Abbildung 7-34: Schema der Versuchsstrategie zur Überprüfung des Einflusses von Basen bei der katalytischen, oxidativen Teerentfernung an modifizierten Mo/V/W-Mischoxiden.

---

Die katalytische Performance basisch modifizierter Mischoxide wird zunächst anhand der Benzoloxidation in transienten und stationären Experimenten ermittelt und so ihre generelle Eignung als Katalysator für die oxidative Teerentfernung untersucht. Durch den Vergleich mit den Ergebnissen des Referenzsystems kann festgestellt werden, ob die Einführung basischer Zentren den Verlauf der Teeroxidation in der gewünschten Weise beeinflusst und dadurch die MSA-Bildung vermieden werden kann, vgl. Abbildung 7-35 (I).

Oxidationen von MSA bzw. Benzol an den Reinsbustanzen (Base und Mischoxid) sollen zum mechanistischen Verständnis der Teeroxidation an modifizierten Mischoxiden beitragen und Informationen über die Wirkung dieser Promotoren auf den Reaktionsverlauf liefern, vgl. Abbildung 7-35 (II).

Des Weiteren soll untersucht werden, ob durch die mechanische Mischung von Base und Mischoxid synergetische Effekte auftreten, indem es zur Ausbildung neuer Phasen auf tribochemischem Weg kommt oder ob auch eine durch Quarzwolle separierte Schüttung beider Aktivkomponenten die Totaloxidation des Teers begünstigt, vgl. Abbildung 7-35 (III).

#### **7.5.1 Katalytische Performance basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide (mechanische Mischung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$ ) während der oxidativen Teerentfernung**

Abbildung 7-35 zeigt die Konzentrationsverläufe der temperaturprogrammierten Reaktion von Benzol und Sauerstoff an einem mit Magnesiumoxid modifizierten Mischoxidkatalysator. Magnesiumoxid wurde aus der Gruppe der untersuchten Basen als repräsentativer Vertreter ausgewählt, da anhand seines Reaktionsverlaufs die generellen Effekte der Basenzumischung gut veranschaulicht und diskutiert werden können. Die Basenzumischung in dem hier gezeigten Beispiel beträgt 2,5 wt-% (bezogen auf die Mischoxideinwaage) bzw. 0,125 mmol MgO, vgl. Abschnitt 10.3.3.

Der in Abbildung 7-35 gezeigte Reaktionsverlauf verdeutlicht, dass sich in Anwesenheit der Base das Produktspektrum der Benzoloxidation deutlich verändert.

Ab einer Temperatur von 350 °C, d.h. bei etwa 50 °C höheren Temperaturen im Vergleich zur sprühgetrockneten Referenz, setzt die Oxidation von Benzol ein. Dies korreliert sowohl mit der Bildung der Totaloxidationsprodukte CO/CO<sub>2</sub> als auch mit der gleichzeitigen, stöchiometrischen Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Im gesamten Temperaturbereich werden zudem nur geringe Mengen MSA detektiert. Dies lässt auf eine Begünstigung der Totaloxidation schließen, die durch die Zumischung basischer Komponenten ausgelöst wird.

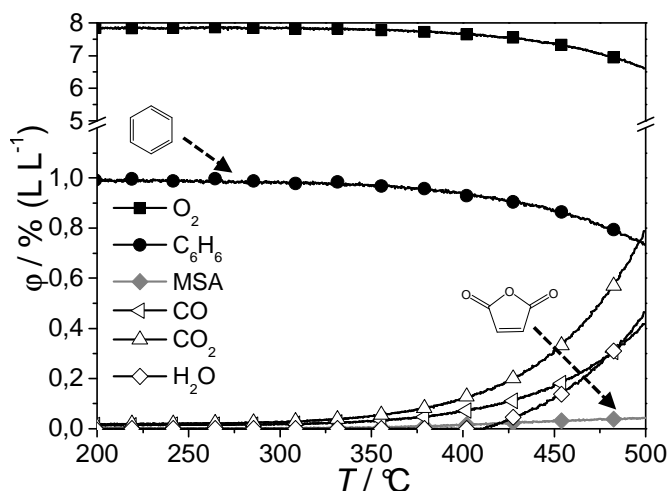


Abbildung 7-35: Reaktionsverlauf der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an basisch modifizierten Mischoxiden, mechanische Mischung: 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  + 0,125 mmol  $\text{MgO}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die dazugehörigen Elementbilanzen weichen während der TP-Reaktionsphase nur geringfügig vom Idealwert ab, vgl. Abbildung 7-36. In dem untersuchten Temperaturbereich betragen die Abweichungen maximal 4 %. Weiterhin wird anhand des Verlaufs deutlich, dass sich ausschließlich die Wiederfindungsraten von Kohlenstoff und Wasserstoff in gleichem Maße verschlechtern. Die Sauerstoffbilanz indes weist kaum Abweichungen auf. Dies lässt darauf schließen, dass Benzol an die Oberfläche adsorbiert. Die Versuchsergebnisse werden infolgedessen dahingehend interpretiert, dass das Vorhandensein von basischen Zentren die Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysatoroberfläche intensiviert und sich dadurch die Elementbilanz verschlechtert.

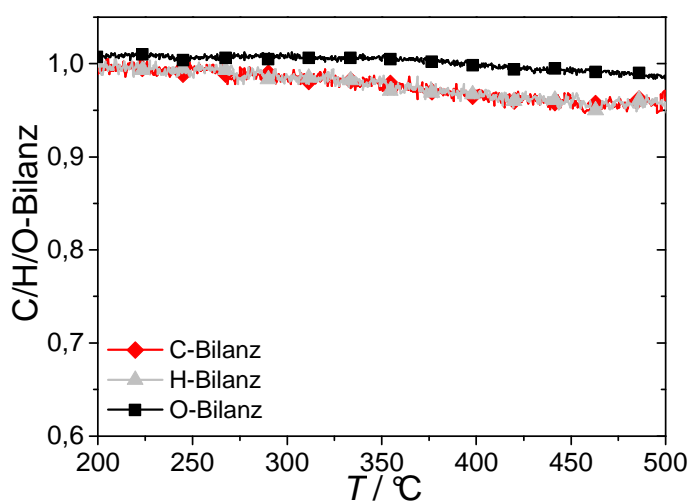


Abbildung 7-36: C/H/O-Bilanzen der in Abbildung 7-35 gezeigten Reaktion.

Der Vergleich mit den Versuchsergebnissen sprühgetrockneter, unmodifizierter Katalysatoren stützt die bisherigen Beobachtungen des Baseneinflusses auf den Reaktionsfortschritt. Anhand

der Umsatzverläufe und MSA-Selektivitäten wird deutlich, dass durch die mechanische Mischung mit MgO die Bildung des Partialoxidsprodukts deutlich reduziert wird. Die Selektivitäten zu MSA werden um bis zu 40 % gesenkt, vgl. Abbildung 7-37. Allerdings ist die Aktivität basisch modifizierter Katalysatoren insgesamt herabgesetzt und Umsatzeinbußen von durchschnittlich 8 % sind zu verzeichnen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die durch die Basenzumischung verfolgte Strategie "Reduzierung der MSA-Bildung durch Intensivierung der Substrat-Oberflächen-Wechselwirkung" eine erfolgsversprechende Vorgehensweise zur vollständigen Entfernung von Teer in Synthesegasatmosphäre darstellt.

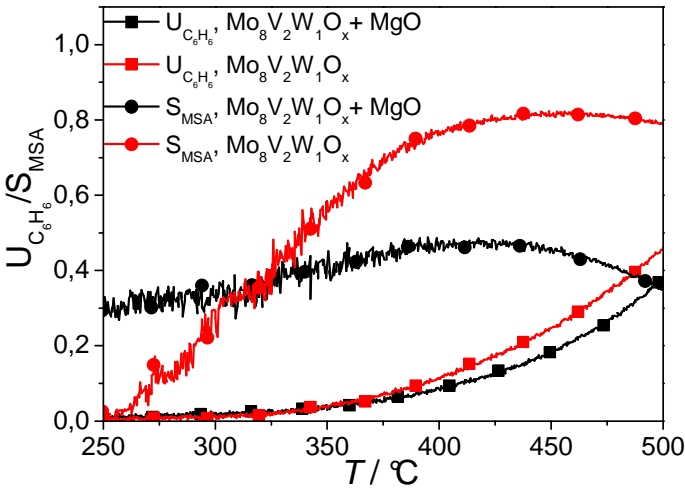


Abbildung 7-37: Gegenüberstellung der Umsätze und MSA-Selektivitäten der in Abbildung 7-35 gezeigten Reaktion und der Ergebnisse der Benzoloxidation an sprühgetrockneten Mischoxiden, vgl. Abbildung 7-19.

Daran anknüpfend wurden mechanische Mischungen mit unterschiedlichen Basen hergestellt und der Einfluss der Basenstärke auf den Verlauf der Teeroxidation analysiert. Neben Erdalkalimetalloxiden sind aufgrund ihrer thermischen Stabilität Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate geeignete anorganische Basen [Ste2001].

Der Reaktionsverlauf der oxidativen Teerentfernung an modifizierten Mischoxiden wird durch die Art der Base stark beeinflusst. Ursache für die beobachteten Veränderungen ist auf die damit verbundene Variation der Basenstärke zurückzuführen. Die  $pK_B$ -Werte der untersuchten alkalischen Tabelle 7-14 bestätigen diese These.

Tabelle 7-14: Übersicht der Basenstärke verwendeter anorganischer Basen. Die Basenstärke erhöht sich mit abnehmenden  $pK_B$ -Wert.

	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
$pK_B$ -Werte Hydroxide (aq)	3,6	2,4	2,0	0,2	0,5	0,8	2,8

Die Umsatzverläufe sowie die MSA-Selektivitäten der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff bei äquimolarer Basenzumischung sind in Abbildung 7-38 gezeigt. Die exakten Einwaagen sind im Anhang tabelliert, vgl. Abschnitt 10.4.1.

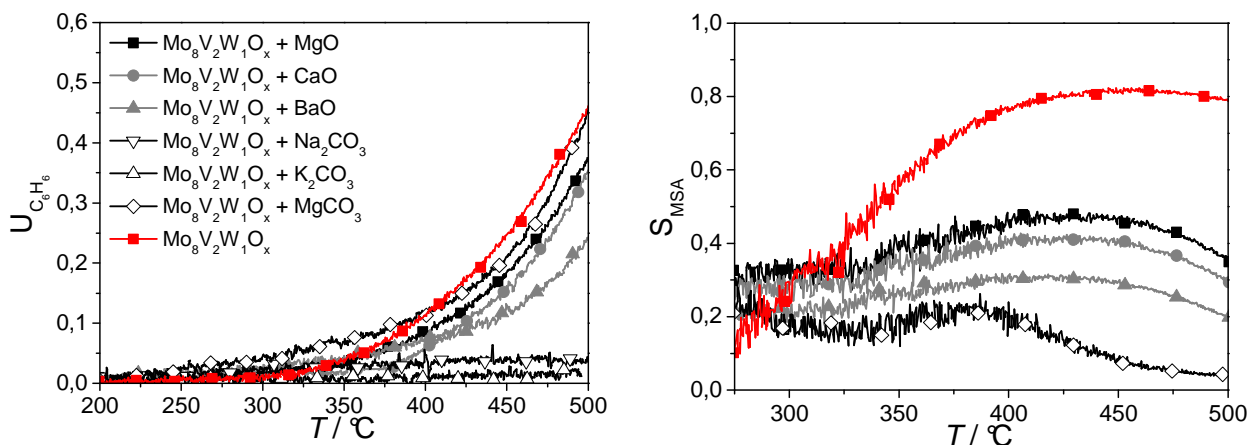


Abbildung 7-38: Vergleich der Umsätze und Selektivitäten der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an basisch modifizierten Mischoxiden, mechanische Mischung: 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  + 0,125 mmol Base,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die direkte Gegenüberstellung mit den Ergebnissen der Benzoloxidation am sprühgetrockneten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysator verdeutlicht folgende Charakteristika basischer Mischoxide:

- I. Die Zumischung äquimolarer Basenmengen führt bei gleicher Mischoxideinwaage und somit gleicher Anzahl an Aktivzentren zu einer generellen **Umsatzminderung**. Mit zunehmender Basenstärke verstärkt sich dieser Effekt. Durch die Zumischung von BaO, der stärksten Base in der Reihe der untersuchten Erdalkalimetalloxide ( $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{BaO}$ ), sind die Aktivitätseinbußen besonders ausgeprägt. Die Anwesenheit stärkerer Basen, bspw. Alkalimetallcarbonate wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , führt bereits nach dem ersten temperaturprogrammierten Zyklus zu einer vollkommen Desaktivierung des Katalysators.
- II. Die Anwesenheit basischer Komponenten reduziert die **MSA-Bildung** signifikant. Ein Einfluss der Basenstärke auf den Reaktionsverlauf ist auch hier erkennbar.
- III. Nicht jede Base ist für den Einsatz im Bereich der oxidativen Teerentfernung geeignet. Für die **Benennung einer idealen basischen Komponenten** müssen Umsatz, MSA-Selektivität und Elementbilanzen in gleichem Maße berücksichtigt werden. Nur bei Beachtung dieser drei Größen ist es möglich ein optimales Katalysatorsystem für die oxidative Entfernung von Teer zu ermitteln.

Die durch die Zumischung von Base ausgelösten Veränderungen, insbesondere Minderung der Aktivitäts und Beeinflussung der Selektivität, können durch das Einbeziehen der Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung veranschaulicht und erklärt werden. Die im oberen Abschnitt thematisierten Beobachtungen und Fragestellungen (siehe These I-III) werden im Folgenden diskutiert.

### **Zu (I.): Verminderte Aktivität basisch modifizierter Mischoxide im Vergleich zum sprühgetrockneten Referenzkatalysator**

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen ist die durch die Basenzumischung ausgelöste Verringerung der spezifischen Oberfläche Ursache für die in Abbildung 7-38 beobachteten Umsatzrückgänge während der oxidativen Teerentfernung. In Tabelle 7-15 sind die hierfür relevanten Ergebnisse der BET-Messungen zusammengefasst. Sie verdeutlichen, dass sich durch die mechanische Mischung von Mischoxid und Base die spezifische Oberfläche um bis zu 76 % verringert. Die in Klammern angegebenen Größen beschreiben die theoretisch berechneten Werte, basierend auf den Ergebnissen der Reinsubstanzen aus Abschnitt 5.

Tabelle 7-15: BET-Oberflächen basisch modifizierter Mischoxide sowie der reinen Basen vor (vR) und nach einem TP-Experiment (nR). In Klammern sind die berechneten Werte angegeben.

Probenbezeichnung	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,sprüh. - vor Reaktion (Mox)	8
MgO	36
BaO	23
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	16
Mox. + 0,063 mmol MgO vR	ca. 8
Mox. + 0,125 mmol MgO vR	ca. 6 (8,6)
Mox. + 0,125 mmol BaO vR	ca. 5 (8,6)
Mox + 0,125 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3$ vR	ca. 5 (8,5)
Mox + 0,125 mmol $\text{Na}_2\text{CO}_3$ nR	ca. 2 (8,5)

Eine Verringerung der BET-Oberflächen durch die Zumischung von Basen ist dabei zunächst eine paradoxe Beobachtung, da die verwendeten Basen deutlich höhere Oberflächen als das sprühgetrocknete Mischoxid aufweisen. Demnach sollte eine Mischung beider Aktivkomponenten ebenfalls eine erhöhte spezifische Oberfläche besitzen, wie die folgenden Rechenbeispiele belegen:

- (I) Der in Tabelle 7-15 spezifizierte, mit MgO dotierte, Mischoxidkatalysator (0,125 mmol MgO) sollte aufgrund seiner spezifischen Oberfläche und Einwaagen, eine theoretische BET-Oberfläche von  $8,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  besitzen. Mit ca.  $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ist diese jedoch auch unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit ( $\pm 10 \%$ ) deutlich geringer als der theoretisch errechnete Wert.
- (II) Die Zumischung von BaO und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  festigt diese Beobachtung. Anstatt 8,6 bzw.  $8,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  betragen die gemessene BET-Oberflächen lediglich 5 bzw.  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Aus diesen Messergebnissen wird daher abgeleitet, dass die Base an die Mischoxidoberfläche adsorbiert, Poren belegt und auf diese Weise die BET-Oberfläche verringert. Gleichzeitig werden am Mischoxid Aktivzentren blockiert, die infolgedessen die beobachtete Aktivitätsminderung auslösen.

Das in Abbildung 7-39 gezeigte Schema verdeutlicht diese These und festigt die Behauptung durch das Einbeziehen von REM-Aufnahmen ausgebauter Katalysatorproben eines mit Bariumoxid modifizierten Mischoxids. Die Gegenüberstellung mit den Ergebnissen des Referenzsystems zeigt, dass durch die Zumischung von Bariumoxid die Oberflächenmorphologie unter Reaktionsbedingungen signifikant beeinträchtigt wird. Wie auf der unteren REM-Aufnahme deutlich zu erkennen ist, scheint es, als ob der basisch modifizierte Katalysator im Verlauf eines TP-Reaktionsexperiments sintert. Diese irreversible strukturelle Veränderung ist daher ein weiterer, möglicher Auslöser für die beobachtete Aktivitätsminderung.

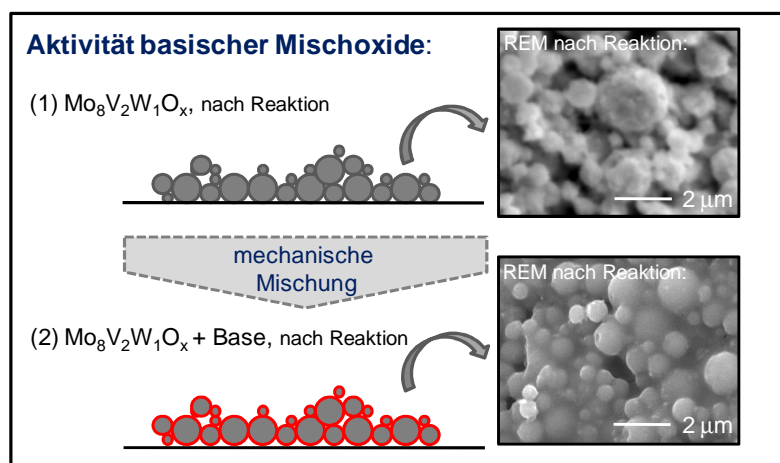


Abbildung 7-39: Erklärung der Aktivitätsminderung basisch modifizierter Katalysatoren am Beispiel BaO-haltiger Mischoxide (mechanische Mischung: 200 mg Mox + 0,125 mmol BaO).

Die auffallend schlechte katalytische Performance Erdalkalimetall-haltiger Mischoxide ist neben der bereits erwähnten Verringerung der spezifischen Oberflächen auf eine besonders stark ausgeprägte Katalysatordeaktivierung zurückzuführen, vgl. Abbildung 7-38.

Die in Abbildung 7-40 gezeigte Nebeneinanderstellung von REM-Aufnahmen eines mit Natriumcarbonat modifizierten Katalysators vor und nach einem transienten Experiment zeigt, dass sich die Morphologie im Verlauf eines Performancetests signifikant verändert. Rein optisch sind die anfangs vorhandenen, sphärischen Strukturen sprühgetrockneter Katalysatoren nach einem standardmäßig durchgeführten TP-Experiment nicht mehr zu erkennen.

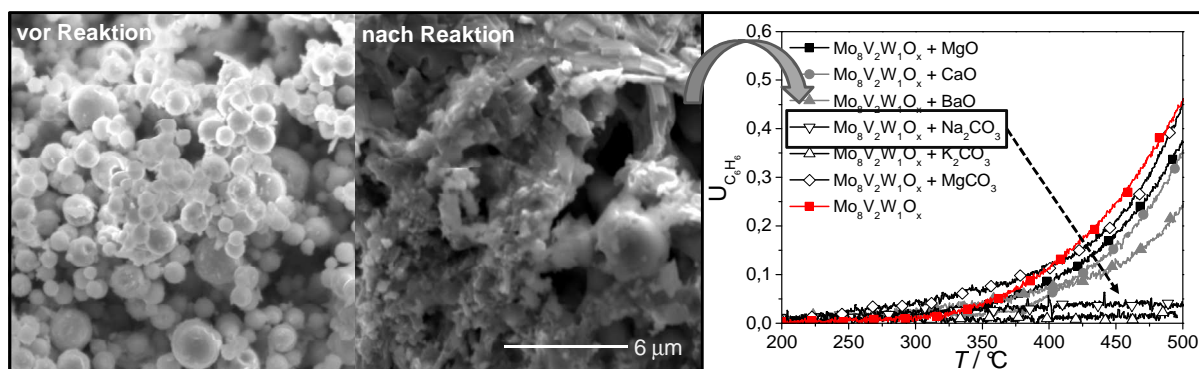


Abbildung 7-40: REM-Aufnahmen eines mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  modifizierten  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysators vor und nach einem TP-Experiment (3-TP-Reaktionszyklen).

Ergänzend dazu durchgeführte Versuche belegen, dass Alkalimetallcarbonate den Schmelzpunkt modifizierter Mischoxide herabsetzen, dadurch Restrukturierungsprozesse auslösen und infolgedessen eine gänzliche Katalysatordesaktivierung herbeiführen. Mit zunehmender Basenstärke, in der Reihenfolge:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{K}_2\text{CO}_3 < \text{Cs}_2\text{CO}_3$ , intensiviert sich dieser Effekt. So schmelzen mit Caesiumcarbonat modifizierte Mischoxide ( $200 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + 0,125 \text{ mmol Cs}_2\text{CO}_3$ ) unter Reaktionsbedingungen bereits bei etwa  $470^\circ\text{C}$ . Im Reaktor sowie in nachgeschalteten Anlagenkomponenten (Leitungen, Ventilen, Drei-Wäge-Hähnen) führt dies nachweislich zu apparativen Problemen aufgrund irreversibler Verstopfungen.

## Zu (II.): Beeinflussung des Mechanismus der Teeroxidation durch die Anwesenheit basischer Komponenten

Die Beschreibung des Einflusses basischer Komponenten auf den Mechanismus der Teeroxidation ist deutlich komplexer.

Wie aus den in Abbildung 7-36 gezeigten Elementbilanzen hervorgeht, scheinen Adsorptionseffekte für die Minderung der MSA-Bildung von grundlegender Bedeutung zu sein. Die Klärung des Mechanismus des oxidativen Teerabbaus an basisch modifizierten Mischoxiden, mit besonderem Fokus auf die Wirkung der Base, ist daher Gegenstand von Kapitel 7.5.3.



### Zu (III.): Ideale Base für die vollständige Entfernung von Teer in Synthesegasatmosphäre

Die detaillierte Betrachtung der in Abbildung 7-38 diskutierten Versuchsergebnisse zeigt, dass es schwierig ist eine geeignete Base für die oxidative Teerentfernung zu identifizieren, da ein Optimum zwischen möglichst hohen Umsätzen, geringen MSA-Selektivitäten und geschlossener Elementbilanz gefunden werden muss. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Versuchsauswertung ( $U_{\text{Benzol}}$ /  $S_{\text{MSA}}$ / C-Bilanz) der Basenvariation bei äquimolaren Basenanteilen zeigt, dass die Zumischung von Magnesiumoxid in Summe zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt, vgl. Tabelle 7-16.

Tabelle 7-16: Gegenüberstellung des Benzolumsatzes und der MSA-Selektivitäten der Benzoloxidation an basisch modifizierten Mischoxiden bei 500 °C unter transienten Bedingungen.

Base	$U_{500^{\circ}\text{C}} \text{ C}_6\text{H}_6$ / %	$S_{500^{\circ}\text{C}} \text{ MSA}$ / %	C-Bilanz <sub>500°C</sub> / %
MgO	37,8	36	96,4
CaO	33,2	29,6	79,7
MgCO <sub>3</sub>	41,2	5,1	88,6

Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen der CaO- bzw. MgCO<sub>3</sub>-Modifizierung weisen MgO-basierte Mischoxide in einigen der oben genannten Punkten eine schlechtere Performance auf. Dies äußert sich in einem um bis zu 3 % verringerten Benzolumsatz bei 500 °C im Vergleich zu MgCO<sub>3</sub> sowie in höheren MSA-Selektivitäten. Die dazugehörigen Elementbilanzen weichen allerdings im Fall der Dotierung mit MgO nur geringfügig vom Idealwert ab, vgl. Tabelle 7-16. Die Zumischung von CaO sowie von MgCO<sub>3</sub> führt zu C-Bilanzen, die im Temperaturbereich bis 500 °C um bis zu 20 % von 100 % abweichen. Grund hierfür ist die Adsorption von Benzol sowie auftretender Intermediate, bspw. MSA, an die Mischoxidoberfläche, vgl. Abbildung 7-41.

Mit zunehmender Basizität ( $\text{MgO} < \text{MgCO}_3 < \text{CaO}$ ) verstärkt sich diese Wechselwirkung, sodass sich die Bilanzen entsprechend verschlechtern. Eine potentielle Folge dieses Vorgangs ist eine verringerte Langzeitstabilität basisch modifizierter Mischoxide, ausgelöst durch kontinuierliche Verkokung der Katalysatoroberfläche. Diese These wird im Rahmen dieser Arbeit gesondert überprüft, vgl. Abschnitt 7.5.2, S. 146.

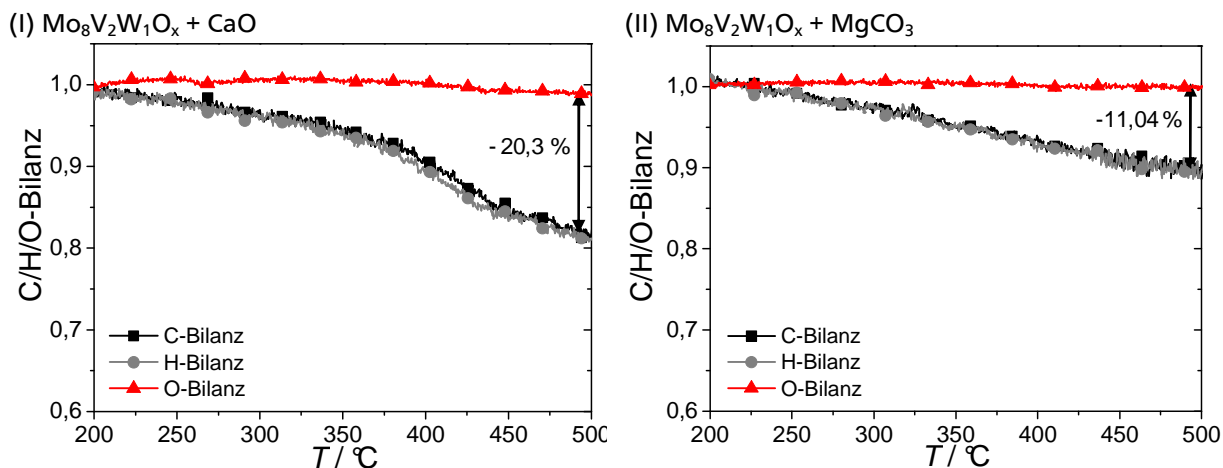


Abbildung 7-41: C/H/O-Bilanzen der in Abbildung 7-35 diskutierten Reaktion an basisch modifizierten Mischoxiden: (I) +  $\text{MgCO}_3$ , (II) +  $\text{CaO}$ , mechanische Mischung: 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  + 0,125 mmol Base.

### 7.5.2 Katalytische Performance basisch modifizierter Mischoxide am Beispiel der Zumischung von Magnesiumoxid (mech. Mischung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ + $\text{MgO}$ )

Anhand des Performancevergleichs unterschiedlicher Basenzumischungen im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass hinsichtlich der Totaloxidation von Teer, unter Berücksichtigung von Umsatz, Selektivität und Elementbilanz, die Zumischung von  $\text{MgO}$  zu einer Performanceverbesserung führt, vgl. Abschnitt 7.5.2. Wie anfangs postuliert, wird durch die mechanische Mischung mit Magnesiumoxid die MSA-Bildung reduziert, jedoch nicht gänzlich unterbunden. Im Zuge einer weiteren Katalysatoroptimierung wird daher zunächst die Basenmenge variiert mit dem Ziel die MSA-Oxidation weiter zu begünstigen und Benzol vollständig zu oxidieren.

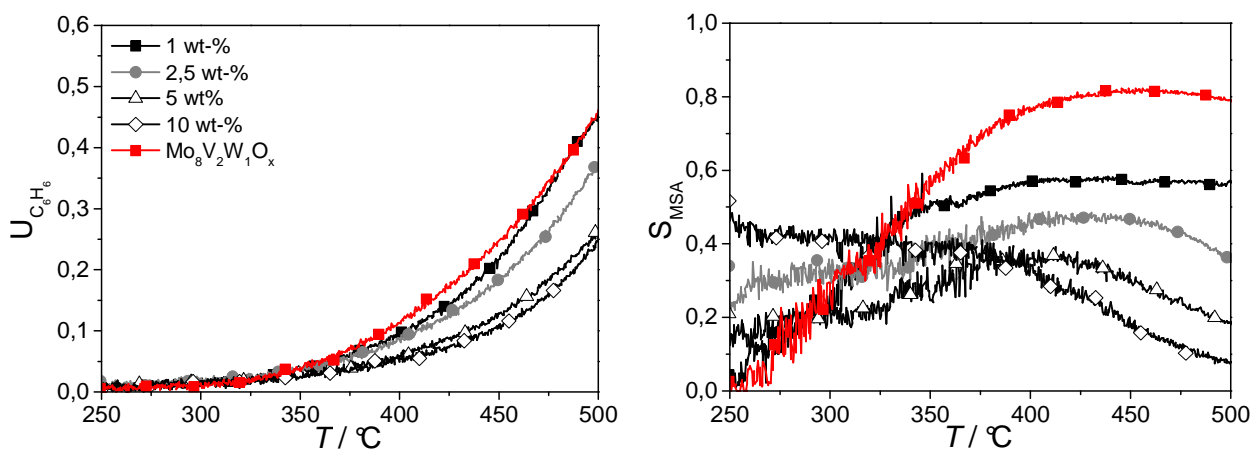


Abbildung 7-42: Einfluss der Basenmenge auf die oxidative Umsetzung von Benzol am Beispiel von Magnesiumoxid, mechanische Mischung: 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  + variierender  $\text{MgO}$ -Anteil,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ] Benzol in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die Ergebnisse der Basenvariation in Abbildung 7-42 zeigen, dass sich die MSA-Selektivitäten mit steigendem Magnesiumoxidanteil verringern. Der Reaktionsverlauf verschiebt sich zugunsten der Totaloxidation. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Base unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist und die Umsetzung von MSA fördert.

Des Weiteren verdeutlicht die Gegenüberstellung, dass sich mit zunehmendem MgO-Anteil die Aktivität basisch modifizierter Mischoxide mindert. Ursache hierfür ist die bereits diskutierte Verringerung der BET-Oberfläche, die durch das Blockieren von Aktivzentren am Mischoxid, infolge der Zumischung von MgO, ausgelöst wird, vgl. Tabelle 7-15. Mit steigendem Basenanteil verschlechtert sich folglich der Umsatz.

Für eine industrielle Anwendung basisch modifizierter Systeme im Bereich der Teerentfernung stellt daher die Zumischung von 2,5 wt-% Magnesiumoxid einen angemessenen Kompromiss zwischen Umsatzminderung und MSA-Bildung dar.

Weitere Performancekriterien potentieller Teerentfernungskatalysatoren sind neben Umsatz und Selektivität das Desaktivierungsverhalten sowie die Langzeitstabilität. Durch mehrfaches Wiederholen der TP-Reaktionszyklen ist es bei vergleichsweise geringem Zeitaufwand möglich die Stabilität eines Katalysators zu bewerten. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 7-43 dargestellt.

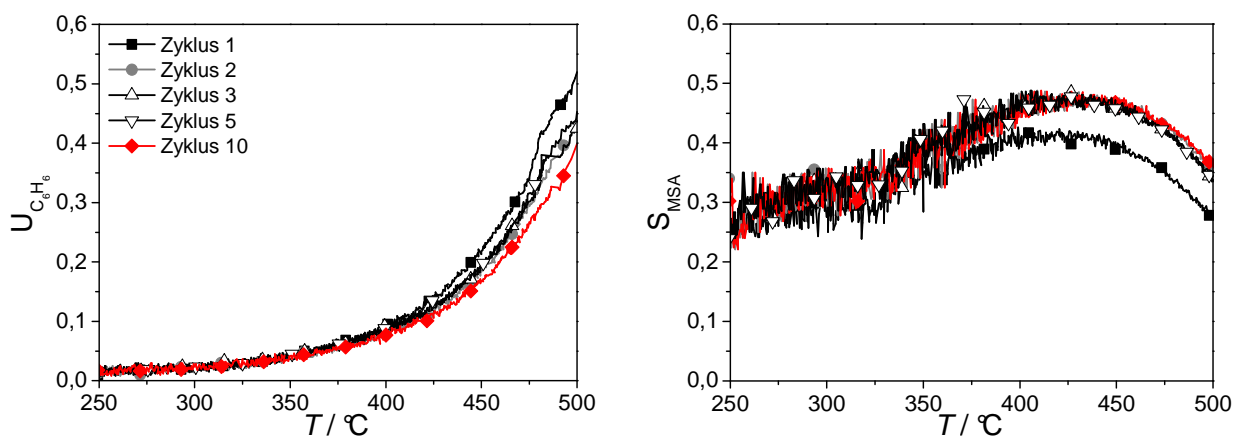


Abbildung 7-43: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens basisch modifizierter  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren im Rahmen eines Stresstests. Umsätze und Selektivitäten während zehn aufeinanderfolgender TP-Reaktionszyklen, (mechanische Mischung: 200 mg Mox + 0,125 mmol MgO) unter den in Abbildung 7-35 genannten Reaktionsbedingungen.

Die Abfolge der Umsatz- bzw. Selektivitätsverläufe zeigt, dass beim Übergang vom ersten zum zweiten Zyklus erneut eine deutliche Aktivitätsabnahmen zu verzeichnen ist. Dieses werden

wie auch bei der sprühgetrockneten Referenz durch Rekristallisationsprozesse während des Einfuhrvorgangs ausgelöst, vgl. Abbildung 7-25.

Im weiteren Reaktionsverlauf verschlechtert sich jedoch der Umsatz kontinuierlich. Die Selektivitäten bzgl. MSA bleiben indes auf einem annähernd konstanten Niveau. Diese andauernde Performanceverschlechterung lässt daher auf eine Desaktivierung und somit auf eine unzureichende Langzeitstabilität basisch modifizierter Mischoxide schließen.

Im Einklang mit diesen Beobachtungen stehen die Ergebnisse der Langzeitmessungen desselben Katalysatorsystems. Bei einer Reaktionstemperatur von 475 °C werden bereits ab einer Standzeit von ca. 17 Stunden Umsatzrückgänge sowie eine kontinuierliche Zunahme der MSA-Selektivitäten detektiert, vgl. Abbildung 7-44.

Die Ursache für die eintretende Desaktivierung kann basierend auf den bisherigen Untersuchungen nicht eindeutig aufgeklärt werden. Da eine zu starke Adsorption von Kohlenwasserstoffen jedoch in den meisten Fällen zu Verkokungen an der Katalysatoroberfläche führt, könnte dies ein potentielle Ursache für die Desaktivierung darstellen. Diese These wird in Folgeversuchen gezielt überprüft, vgl. Abschnitt 7.5.3.

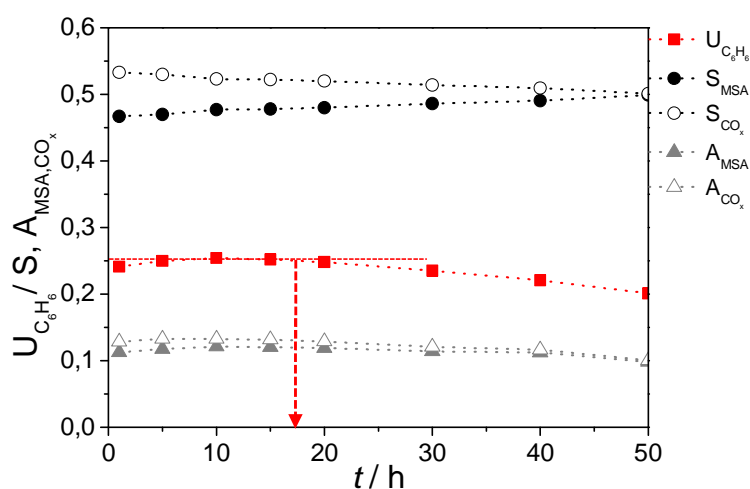


Abbildung 7-44: Untersuchung der Langzeitstabilität basisch modifizierter Mischoxide (mechanische Mischung: 200 mg Mox + 0,125 mmol MgO) im Rahmen von stationären Messungen bei 475 °C unter den in Abbildung 7-35 genannten Reaktionsbedingungen.

### 7.5.3 Mechanismus der Benzoxidation an basisch modifizierten Mischoxiden (mechanische Mischungen)

Die in den vorherigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse der Benzoxidation an basisch modifizierter Mischoxiden haben gezeigt, dass sich in Anwesenheit basischer Komponenten die MSA-Bildung deutlich verringert. Eine mechanistische Beschreibung dieser Beobachtung ist jedoch basierend auf dem bisherigen Kenntnisstand nicht möglich. Offene Punkte sind:

- I. Der **Einfluss der Base auf den Reaktionsverlauf** der Teeroxidation.
- II. Das **Desaktivierungsverhalten** basisch modifizierter Mischoxide.
- III. Die **Existenz synergetischer Effekte**, die durch das mechanische Mischen der Aktivkomponenten ausgelöst werden.

#### Zu (I.): Einfluss der Base auf den Mechanismus bzw. den Reaktionsverlauf der oxidativen Teerentfernung

Der Einfluss der Base auf den Reaktionsverlauf und die damit verbundene Begünstigung der Totaloxidation wird anhand der in Abbildung 7-45 skizzierten Vorgehensweise ermittelt. Das Schema verdeutlicht, dass in diesem Zusammenhang sowohl die Oxidation des Edukts (Benzol) als auch des Intermediats (MSA) an den Einzelkomponenten, d.h. Mischoxid und Base, analysiert werden soll. Ziel dieser Messreihe ist es die Aktivitäten der Reinstoffe zu spezifizieren.

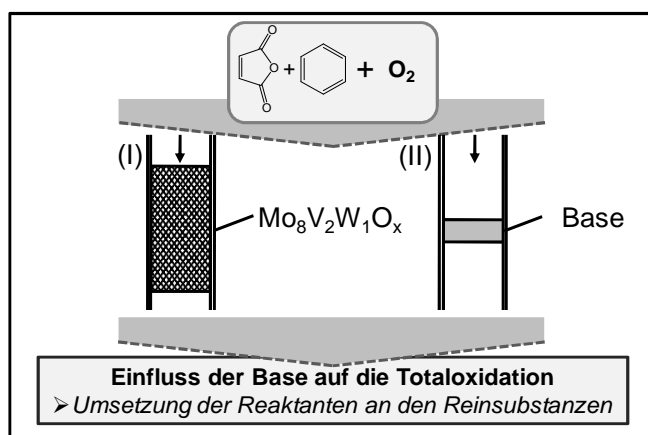


Abbildung 7-45: Schema der Versuchsplanung zur Untersuchung des Baseneinflusses auf die Totaloxidation von Teermodellschubstanzen.

Abbildung 7-46 fasst die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reaktionen von Benzol und Sauerstoff an den reinen Basen zusammen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde das Ergebnis sprühgetrockneter Mischoxide ebenfalls in die Graphik integriert.

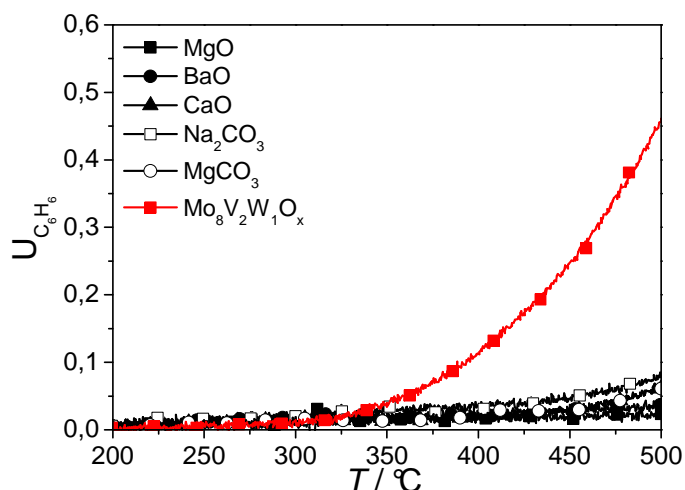


Abbildung 7-46: Vergleich der Umsätze von Benzol an verschiedenen Basen, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , bzw. äquimolare Basenmenge (je 125 mmol),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass Benzol in Anwesenheit basischer Komponenten und Sauerstoff nicht oxidiert wird. Die leichte Zunahme des Benzolumsatzes in dem hier gezeigten Temperaturbereich ist ausschließlich auf Adsorptionseffekte zurückzuführen, da weder die Bildung potentieller Reaktionsprodukte, d.h.  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , noch eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration festzustellen ist. Die hier untersuchten Basen haben somit keinen direkten Einfluss auf den Umsatz der Teermodellkomponente Benzol.

Daran anknüpfend wird die Oxidation von MSA an den reinen Basen unter identischen Versuchsbedingungen betrachtet. Der in Abbildung 7-47 gezeigte Reaktionsverlauf der transienten Reaktion von MSA und Sauerstoff an Magnesiumoxid veranschaulicht, dass das intermediäre Oxygenat bereits bei niedrigen Temperaturen vollständig umgesetzt wird.

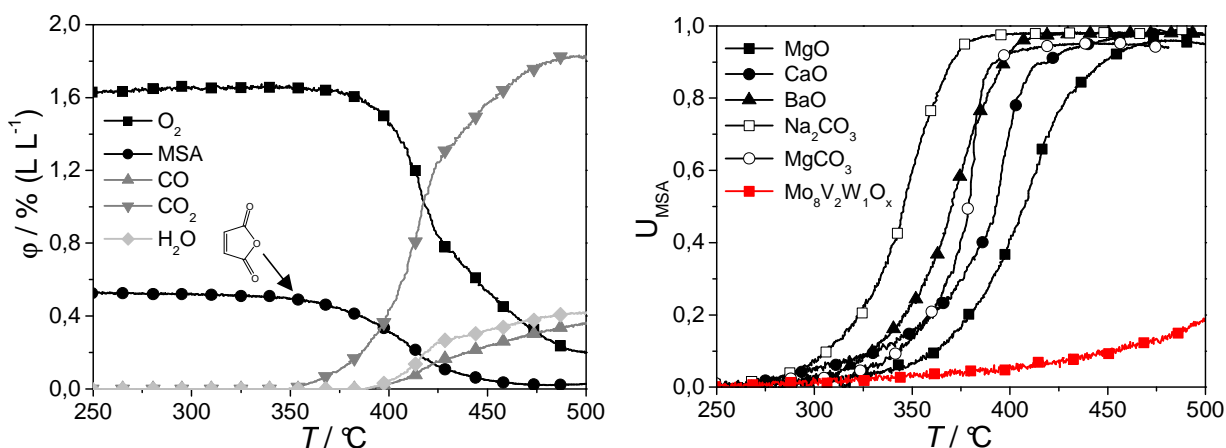


Abbildung 7-47: Reaktionsverlauf der TP-Reaktion von MSA und Sauerstoff an 100 mg, d.h. 2,5 mmol  $\text{MgO}$  (links) sowie eine Gegenüberstellung der MSA-Umsätze an äquimolaren Basenmengen (jeweils 2,5 mmol) unter den in Abbildung 7-35 genannten Reaktionsbedingungen (rechts).

---

Die Oxidation der Teermodellsubstanz Benzol setzt bei Einsatz von Magnesiumoxid ab etwa 375 °C ein und erreicht ab etwa 450 °C Vollumsatz. Adsorptionseffekte werden insbesondere im Temperaturbereich von 300 bis 375 °C beobachtet, da in diesem Abschnitt die Eduktkonzentration sinkt, jedoch die gleichzeitige Bildung von Oxidationsprodukten nicht beobachtet wird. Die Versuchsergebnisse belegen daher, dass Magnesiumoxid wesentlich zur Oxidation des anhydridischen Zwischenprodukts beiträgt.

Die Gegenüberstellung der Umsätze der MSA-Oxidation an unterschiedlichen Basen verdeutlicht die Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten. MSA wird in Anwesenheit von Sauerstoff ebenfalls vollständig umgesetzt, vgl. Abbildung 7-47 (rechts). Aktivität und Basenstärke stehen erneut in direktem Zusammenhang, da die On-Set-Temperaturen der Reaktion mit den Basenstärken korrelieren. Mit steigender Basizität verschieben sich diese zu niedrigeren Temperaturen, d.h. MSA wird leichter oxidiert.

Im Gegensatz dazu wird MSA in Anwesenheit des sprühgetrockneten Mischoxids und Sauerstoff nur in geringem Maße umgesetzt. Daraus lässt sich ableiten, dass basische Komponenten hauptsächlich die Umsetzung von MSA begünstigen. Die Oxidation von Benzol indes beeinflussen sie kaum.

Basierend auf den bisherigen Versuchsergebnissen zur Benzoloxidation an basischen Mischoxiden lassen sich folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Ursache für die unvollständige Oxidation der Teermodellkomponente Benzol an Mo/V/W-Mischoxiden ist die frühzeitige Desorption intermediärer Spezies von der Katalysatoroberfläche. Diese wird durch unzureichende Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysatoroberfläche ausgelöst. Die Anwesenheit basischer Komponenten verstärkt die Interaktion zwischen MSA und der Katalysator und begünstigt auf diese Weise die Totaloxidation der Teermodellsubstanz.

Ein entsprechendes TP-Experiment mit Magnesiumoxid in Abwesenheit von Sauerstoff quantifiziert die Bedeutung dieser Wechselwirkung. Der in Abbildung 7-48 gezeigte Reaktionsverlauf belegt, dass mit steigender Temperatur MSA kontinuierlich an die Katalysatoroberfläche adsorbiert. Ab Temperaturen von ca. 425 °C setzt die thermische Zersetzung des zuvor adsorbierten Zwischenprodukts ein und erklärt so die Bildung von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in diesem Bereich.

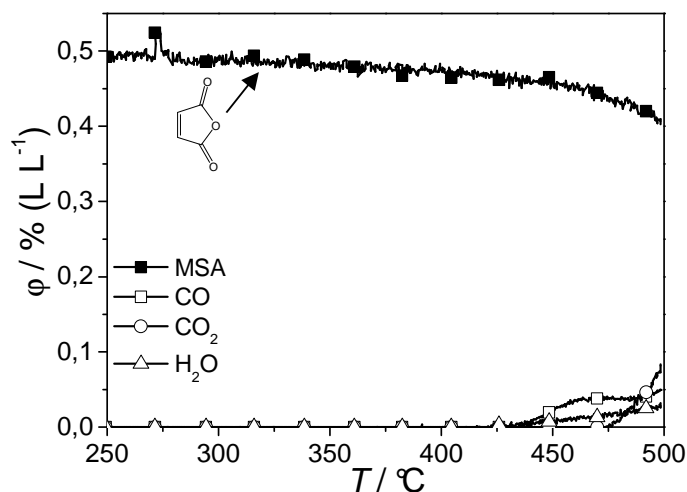


Abbildung 7-48: Konzentrationsverläufe der TP-Reaktion von MSA in Abwesenheit von Sauerstoff an reinem Magnesiumoxid unter den in Abbildung 7-38 genannten Bedingungen.

- Die Implementierung basischer Zentren begünstigt die Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysatoroberfläche und mindert die Desorption intermediärer Zwischenprodukte. Die sich auf diese Weise ausbildenden Oberflächenspezies sollten instabiler sein als das Anhydrid, sodass in diesem Fall die Oxidation deutlich erleichtert. Das folgende Schema verdeutlicht diesen Vorgang, vgl. Abbildung 7-49.

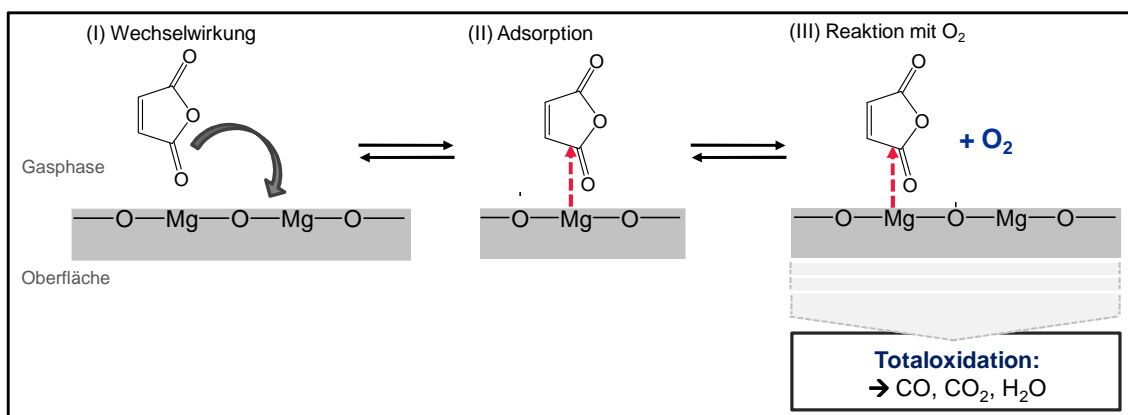


Abbildung 7-49: Schema der Adsorption von MSA an eine MgO-Oberfläche.

- Bezugnehmend auf den Mechanismus der oxidativen Teerentfernung lässt sich auf Basis dieser Ergebnissen ableiten, dass es sich bei der Benzoloxidation an basisch modifizierten Mischoxiden um eine Folgereaktion handelt. Benzol wird zunächst an dem Mischoxid oxidativ umgesetzt. Das sich dabei bildende MSA wird in einem darauffolgenden Schritt in Anwesenheit von Sauerstoff an der Base zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert, vgl. Abbildung 7-50. Anfänglich postulierte, synergetische Effekte, die durch das intensive Mischen dieser beiden Aktivmaterialien auftreten könnten, existieren nicht.



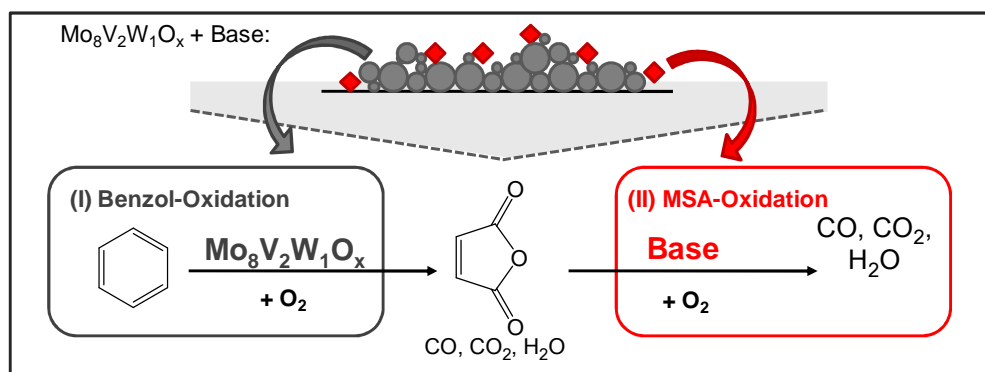


Abbildung 7-50: Schematische Beschreibung des Mechanismus der Benzoloxidation an basisch modifizierten Mo/V/W-Mischoxiden in Anwesenheit von Sauerstoff.

## Zu (II): Desaktivierungsverhalten basisch modifizierter Mischoxide

Eine weitere, bisher ungeklärte Beobachtung ist die Desaktivierung basisch modifizierter Mischoxide in Langzeitexperimenten. Dieses Verhalten beeinflusst die Gesamtperformance dieses Katalysatorsystems entscheidend und verhindert zum jetzigen Zeitpunkt die verfahrenstechnische Umsetzung dieses Katalysatorkonzeptes. Abgeleitet von den bisherigen Versuchsergebnissen sind strukturelle Veränderungen am Katalysator in Folge thermischer Beanspruchung sowie Verkokung der Katalysatoroberfläche, ausgelöst durch irreversible Adsorptionsprozesse, mögliche Ursachen für die mangelnde Stabilität basisch modifizierter Mischoxide. Letztere Vermutung wird durch Aufnahmen von Ausbauproben der in Abbildung 7-47 diskutierten Versuchsreihe belegt. Eine Verfärbung der zuvor weißen Basen bestätigt die Ablagerung von Koks auf der Base.

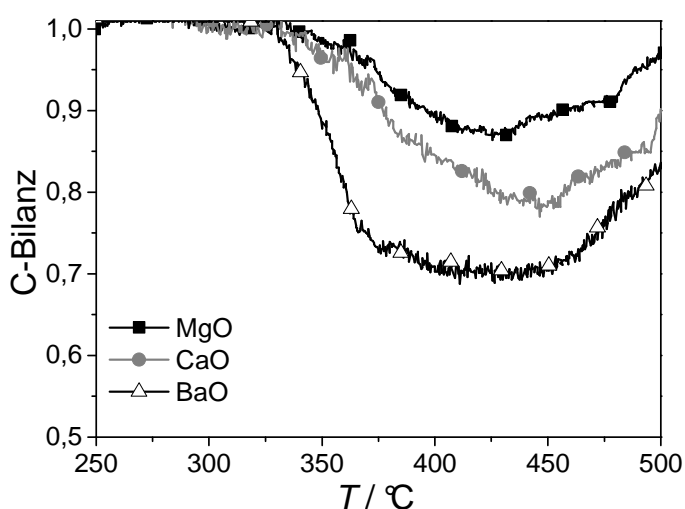


Abbildung 7-51: C-Bilanz der in Abbildung 7-49 diskutierten TP-Reaktionen.

Die Stärke der Verkokung kann durch die Gegenüberstellung der Elementbilanzen derselben Reaktionen beurteilt werden. Die in Abbildung 7-51 gezeigten C-Bilanzen der MSA-Oxidation

an MgO, CaO bzw. BaO weichen in allen Fällen deutlich von 100 % ab. Diese Beobachtung stützt daher prinzipiell die These der MSA-Adsorption.

Mit zunehmender Basenstärke intensiviert sich die Wechselwirkung zwischen Reaktant und Oberfläche und die C-Bilanzen verschlechtern sich entsprechend. Folglich weisen die Ergebnisse der oxidativen Umsetzung von MSA an reinem Bariumoxid die schlechtesten Elementbilanzen auf. In diesem Fall weicht die Kohlenstoffwiederfindung bei etwa 425 °C um knapp 30 % vom Soll-Wert (100 %) ab.

Zur Abschätzung des sich auf der Base ablagernden Kohlenstoffs wurde in temperaturprogrammierten Oxidationen der Koksabbrand der Ausbauproben aus Abbildung 7-48, d.h. Proben nach der oxidativen Umsetzung von MSA an basischen Komponenten, quantifiziert. Die aus den thermischen Analysen in der TG/DTA-Apparatur erhaltenen, temperaturabhängigen Massenverläufe sind in Abbildung 7-52 dargestellt.

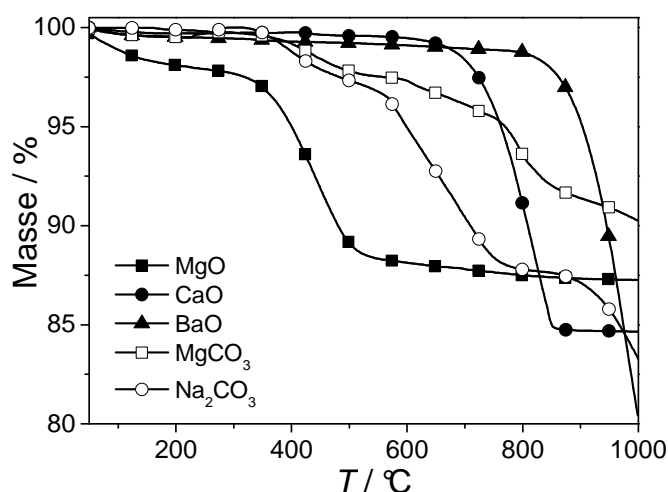


Abbildung 7-52: C-Bilanz der in Abbildung 7-48 diskutierten TP-Reaktionen (links). Quantifizierung der Koksablagerungen im Rahmen von TP-Oxidationen an der TG/DTA-Apparatur im Temperaturbereich bis 1000 °C (rechts). Einwaage: 1,25 mmol Base,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub> in Ar, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.

Die Auswertung zeigt, dass die untersuchten Basen im Temperaturbereich von 300 bis 1000 °C einen deutlichen Massenverlust aufweisen. Dies ist auf die oxidative Entfernung des sich auf der Base ablagernden Kohlenstoffs in Form von CO bzw. CO<sub>2</sub> zurückzuführen.

Die Gegenüberstellung gibt zudem Hinweise darauf, dass sich mit zunehmender Basenstärke die Adsorption an die Oberfläche verstärkt und sich infolgedessen mehr Koks abscheidet.

Die Stärke der Wechselwirkung korreliert zudem sowohl mit dem Einsetzen der Reoxidation als auch mit dem erzielten Massenverlust bei 1000 °C. Der Vergleich der Thermogramme zweier Ausbauproben unterschiedlicher Basizität (hier MgO und CaO) zeigt, dass die oxidative Entfernung des Koks im Fall der stärkeren Base bei etwa 200 °C höheren

Temperaturen eintritt. Zudem ist der insgesamt erzielte Massenverlust messbar erhöht und liegt bei etwa 15 %. Auf CaO hat sich folglich im Verlauf eines TP-Experiments deutlich mehr Koks abgeschieden.

Hinsichtlich der Desaktivierung basisch modifizierter Katalysatoren lassen sich basierend auf diesen Messungen folgende Ergebnisse resümieren:

- Mit zunehmender Basenstärke intensiviert sich die **Adsorption von MSA** an die basische Oberfläche und verstärkt infolgedessen die Bildung bzw. Ablagerung von Koks auf dem Aktivmaterial. Messbare Folgen sind eine schnelle Desaktivierung basischer Katalysatoren, verglichen mit dem reinen Mischoxid.
- Eine geeignete Verfahrensvariante zur Regeneration basisch modifizierter Mischoxide stellt die **oxidative Nachbehandlung** dar. Abgeleitet aus den Versuchsergebnissen aus Abbildung 7-52 liegen im Fall der Zumischung von MgO die hierfür erforderliche Temperaturen im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C, sodass bei leichtem Sauerstoffüberschuss eine *in situ* Katalysatorregeneration möglich sein sollte.

### Zu (III): Wechselwirkung zwischen Mischoxid und basischer Komponente und Existenz synergetischer Effekte

In den vorherigen Abschnitten konnte anhand der Modellkomponente Benzol gezeigt werden, dass die Teermodellsubstanz ausschließlich an dem Mischoxid umgesetzt wird. Dabei entstehendes MSA wird in einem darauffolgenden Schritt an der Base oxidiert. Synergetische Effekte, die durch das Mischen beider Aktivkomponenten auftreten könnten, existieren nicht.

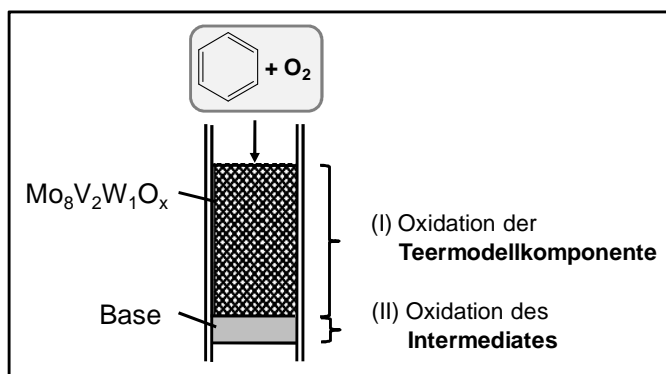


Abbildung 7-53: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung synergetischer Effekte zwischen Mischoxid und Base während der Teeroxidation.

Experimente mit einer veränderten Versuchsanordnung sollen diese These bestätigen. Hierfür werden das Mischoxid und die Base durch Quarzwolle separiert und entsprechend des in

Abbildung 7-53 gezeigten Versuchsaufbaus in einem Quarzglasreaktor fixiert. Die katalytische Performance dieses Systems wird unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen getestet.

Die Ergebnisse der TP-Reaktionen mit unterschiedlichen basischen Komponenten bei äquimolaren Einwaagen sind in Abbildung 7-54 gezeigt. Im Vergleich zu vorherigen Messungen beeinflusst die schmalere Geometrie des Reaktors die Schütthöhe und führt folglich zu veränderten Verweilzeiten. Im Vergleich zu vorherigen Messungen sind die hier erzielten Umsätze bei gleicher Einwaage leicht erhöht.

Die Gegenüberstellung der Ausbeuten zeigt, dass im Verlauf der oxidativen Umsetzung von Benzol unabhängig von der Art der Base nur geringfügige Mengen MSA gebildet werden. Synergetische Effekte, die durch die Wechselwirkung und die räumliche Nähe von Mischoxid und Base auftreten, werden nicht beobachtet. Die Ergebnisse werden dahingehend interpretiert, dass die Umsetzung von MSA in einer nachgelagerten Reaktion an der Base stattfindet.

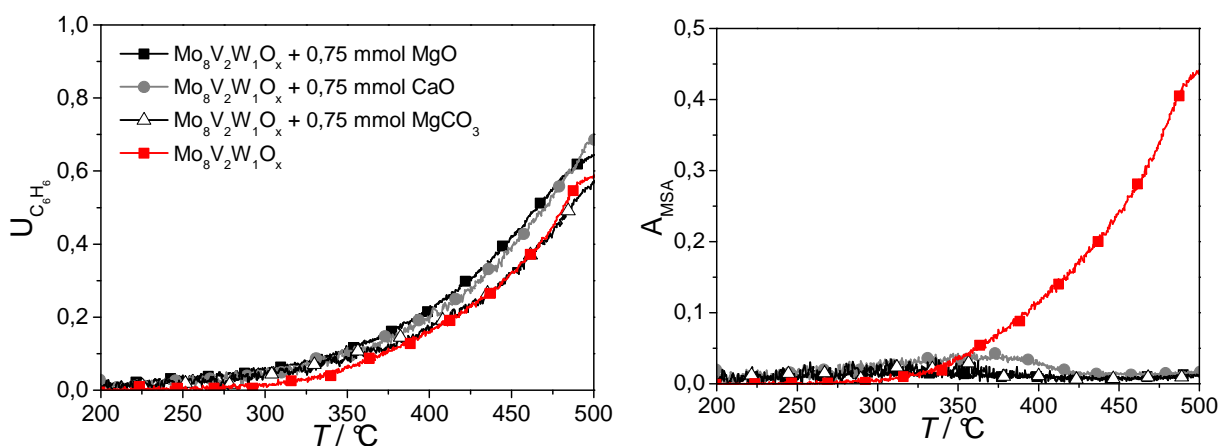


Abbildung 7-54: Einfluss der Basenstärke auf Umsatz und Selektivitäten bei der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an einer getrennten Schüttung von Mischoxid und Base, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$  + 0,75 mmol Base,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate: 10 K  $\text{min}^{-1}$ .

Des Weiteren zeigt die Auswertung, dass im Vergleich zu dem sprühgetrockneten Referenzsystem identische Benzolumsätze erzielt werden. Grund hierfür ist, dass bei dieser Anordnung von Base und Mischoxid Adsorptionseffekte, die zu einer Verringerung der Oberfläche basisch modifizierter Mischoxide im vorherigen Abschnitt geführt haben, nicht berücksichtigt werden müssen, vgl Abbildung 7-39. Allein die Mischoxideinwaage, d.h. die zur Verfügung stehenden Aktivzentren, und die damit festgelegt Verweilzeit beeinflussen den Umsatz der Teermodellsubstanz Benzol. Wie aus den in Abbildung 7-55 gezeigten Ergebnissen hervorgeht, führt demzufolge eine höhere Mischoxideinwaage zu einer Umsatzsteigerung.

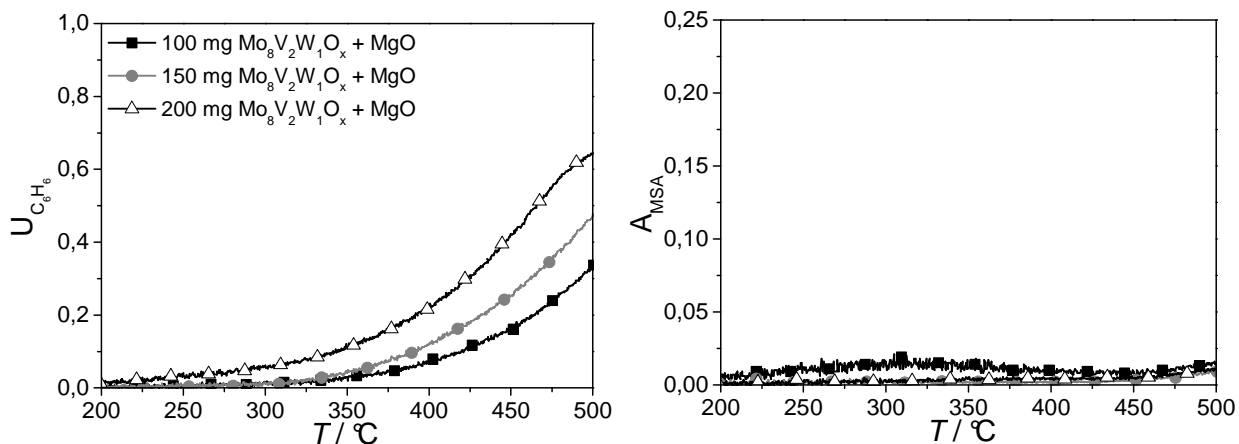


Abbildung 7-55: Einfluss der Mischoxidmenge auf Umsatz und Selektivitäten bei der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an einer getrennten Schüttung von  $Mo_8V_2W_1O_x$  (200 mg) und MgO (0,75 mmol) unter den in Abbildung 7-54 genannten Reaktionsbedingungen.

Um den Einfluss basischer Komponenten auf die Oxidation von MSA im Zusammenhang mit der vollständigen Entfernung der Teermodellsubstanz zu verstehen, wird zusätzlich der Basenanteil der Schüttung variiert. Beispielhaft wird dieser Effekt anhand einer Magnesiumoxidvariation diskutiert.

Die in Abbildung 7-56 gezeigte Auswertung verdeutlicht, dass bei Verringerung der Basenmenge die MSA-Ausbeute erneut ansteigt. Die Base muss demnach in ausreichender Menge vorhanden sein um genügend Adsorptionszentren bereitstellen zu können. Im Verlauf der oxidativen Teerentfernung wird MSA in Anwesenheit von Sauerstoff an der Base oxidiert.

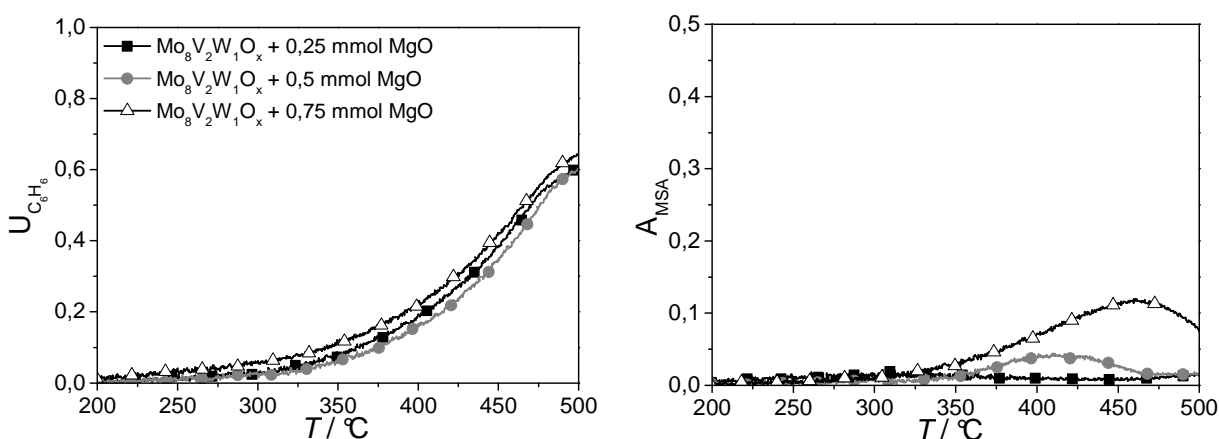


Abbildung 7-56: Einfluss der Basenmenge (am Beispiel von MgO) auf Umsatz und Selektivitäten bei der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an einer getrennten Schüttung von  $Mo_8V_2W_1O_x$  (je 200 mg) und Base (variierende Anteile) unter den in Abbildung 7-54 genannten Reaktionsbedingungen.

Abbildung 7-57 fasst neuen Erkenntnisse zur oxidativen Teerentfernung an basisch modifizierten Mischoxiden graphisch zusammen.

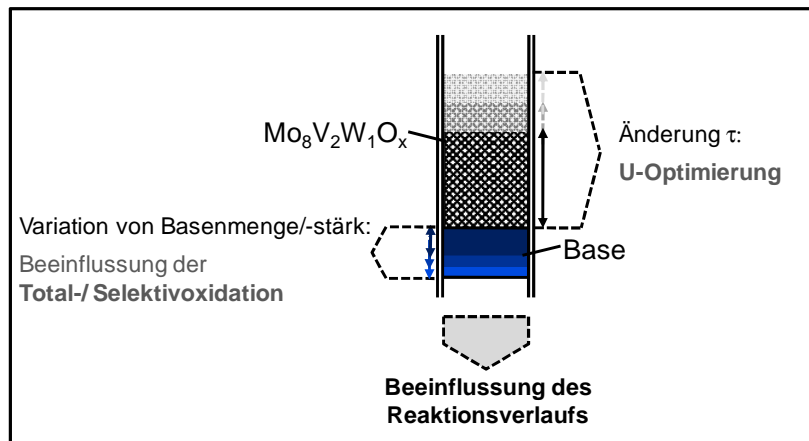


Abbildung 7-57: Möglichkeiten der Beeinflussung des Reaktionsverlaufs der Teeroxidation an basisch modifizierten Mischoxiden.

Das Schema zeigt, dass aufgrund veränderter Verweilzeiten höhere Mischoxideinwaagen den Benzolumsatz steigern. Die Umsetzung von MSA indes kann durch eine Variation der Basenmenge bzw. -stärke gezielt optimiert werden. Synergetische Effekte, die durch intensives mechanisches Mischen beider Aktivkomponenten verursacht werden, treten nicht auf.

Hinsichtlich der Desaktivierung und der Langzeitstabilität zeigt die getrennte Schüttung von Mischoxid und Base ein ähnliches Verhalten wie zuvor die mechanische Mischung. Die Auswertung der stationären Langzeitmessungen bei 470 °C belegt die unzureichende Stabilität dieses Katalysatorsystems, vgl. Abbildung 7-58.

Ab einer On-Stream-Zeit von etwa 30 Stunden setzt eine messbare Desaktivierung des Katalysators ein, die basierend auf dem bisherigen Kenntnisstand durch Verkokung der Base ausgelöst wird. Der Benzolumsatz sinkt infolgedessen leicht und die MSA-Ausbeute steigt um ca. 5 % an.

Anknüpfend an die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Versuche zur Koksbildung bzw. dessen Entfernung ist es jedoch möglich den Katalysator durch eine einstündige Sauerstoffbehandlung (5 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 475 °C) zu reaktivieren, vgl. Abbildung 7-58. Die Versusauswertung zeigt, dass nach einem regenerativen Zwischenschritt die anfängliche Aktivität erneut erreicht wird.

Zusammenfassend lässt sich resümieren, dass sich basisch modifizierte Mischoxide als Katalysatoren für die oxidative, katalytische Teerentfernung eignen. Insbesondere durch die Separation von Mischoxid und Base wird die anfängliche Aktivität des sprühgetrockneten Mischoxids beibehalten und gleichzeitig die MSA-Bildung unterbunden. Durch einen

zwischengeschalteten, oxidativen Regenerierungsschritt kann zudem sichergestellt werden, dass basisch modifizierte Mischoxide eine zufriedenstellenden Langzeitstabilität aufweisen.

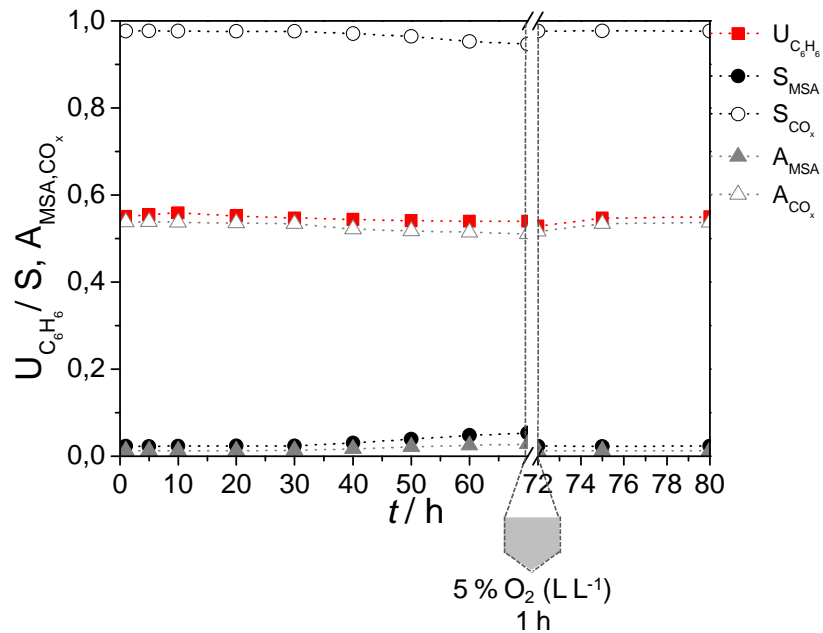


Abbildung 7-58: Ergebniss eines stationären Langzeitexperiments zur Oxidation von Benzol und Sauerstoff an einer getrennten Schüttung von 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  und 75 mmol MgO bei 475 °C und zwischengeschaltetem, oxidativer Regeneration nach 70 Stunden (5 Vol-%  $\text{O}_2$ ) unter den in Abbildung 7-57 genannten Reaktionsbedingungen.

#### 7.5.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse an basisch modifizierten Mischoxiden haben gezeigt, dass die Strategie der Basenzumischung eine erfolgsversprechende Möglichkeit der effektiven Teerentfernung in  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre darstellt. In Abhängigkeit der Base sowie der Reaktionsbedingungen (mechanische Mischung vs. getrennte Schüttung) kann bei gleichbleibender Aktivität (Vergleich mit den Ergebnissen nicht-modifizierter, sprühgetrockneter Mischoxide) die MSA-Bildung vollständig unterbunden werden.

Insbesondere die getrennte Schüttung mit Magnesiumoxid ist eine geeignete Verfahrensvariante, die zur vollständigen Oxidation der Teermodellkomponente führt. Gleichzeitig überschreitet in dem untersuchten Temperaturbereich der  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Umsatz nicht den vorgegebenen Richtwert von 5 %, sodass prinzipiell die anfangs postulierten Randbedingungen - vollständige Teeroxidation ohne Beeinflussung der Synthesegaszusammensetzung - eingehalten werden.

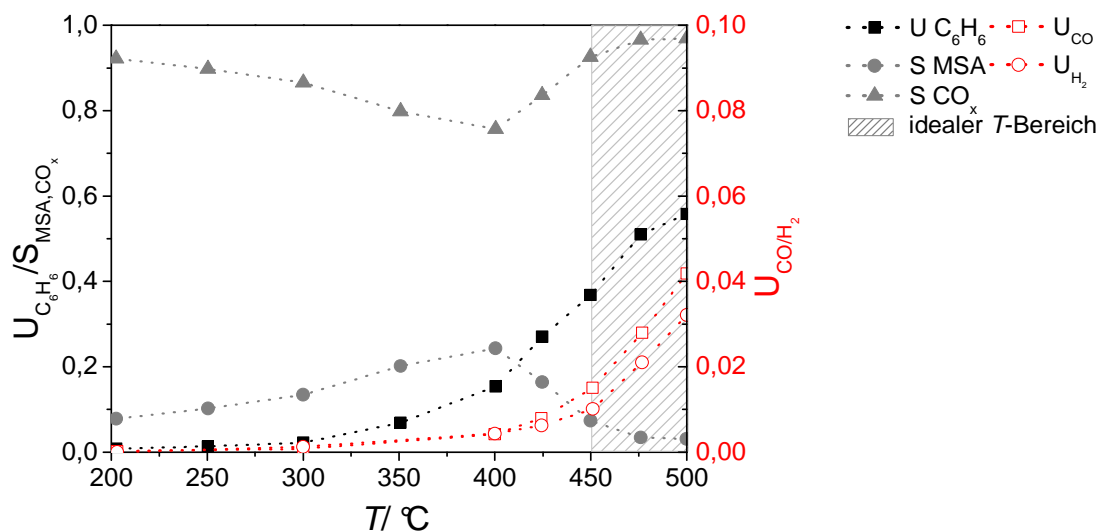


Abbildung 7-59: Gegenüberstellung des CO/H<sub>2</sub>-Umsatzes mit den Ergebnissen der Benzol-Oxidation an basisch modifizierten Mischoxiden (getrennte Schüttung Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> 200 mg + 75 mmol MgO) bei stationärer Reaktionsführung (vgl. Abbildung 7-9).

Abbildung 7-59 veranschaulicht das Potential basisch modifizierter Katalysatoren (getrennte Schüttung von Mischoxid und Base) im Bereich der oxidativen Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre. Die Gegenüberstellung der Messergebnisse verdeutlicht, dass zur Erreichung hoher Benzolumsätze hohe Temperaturen, idealerweise zwischen 450 und 500 °C, zu bevorzugen sind.

Basierend auf den in diesem Abschnitt durchgeführten Experimenten und Analysen können hinsichtlich des mechanistischen Verständnisses der oxidativen Teerumsetzung an basisch modifizierten Mischoxiden die im Folgenden aufgelisteten Erkenntnisse zusammengefasst werden. Abbildung 7-60 visualisiert zudem die wichtigsten Resultate.

- Durch die mechanische Mischung von sprühgetrockneten Mischoxiden und Basen wird die MSA-Bildung insgesamt reduziert.  
Dabei hat die Basenstärke einen signifikanten Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Mit steigender Basenstärke sowie mit zunehmenden Basenanteilen wird die vollständige Oxidation der Teermodellkomponente begünstigt, vgl. Abbildung 7-38.
- Das mechanische Mischen von Mischoxid und Base führt zu einer Verringerung der Katalysatoroberfläche basisch modifizierter Katalysatoren, die durch eine Adsorption der Base sowie durch die Blockierung von Aktivzentren am Mischoxid ausgelöst wird. Im Temperaturbereich bis 500 °C weisen basisch modifizierte Systeme daher im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren eine verminderte Aktivität auf und Umsatzrückgänge von bis zu 9 % werden detektiert, vgl. Abbildung 7-39.



Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden, dass das Zumischen von starken Basen ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) die Katalysatordesaktivierung beschleunigt. Bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen verändert sich durch die Basenzumischung die Morphologie dieser Systeme irreversibel, vgl. Abbildung 7-40. Diese Basen sind für die oxidative Teerentfernung infolgedessen ungeeignet.

- Die Zumischung von Magnesiumoxid führt unter Berücksichtigung der Performancekriterien - Hoher Benzolumsatz, geringe MSA-Selektivitäten und geschlossene Elementbilanz - zu sehr guten Ergebnissen. Innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit getesteten Basen wird Magnesiumoxid daher als "ideale" Base für die oxidative Teerentfernung identifiziert, vgl. Abschnitt 7.5.1.
- Messungen mit MSA an den einzelnen Aktivkomponenten, Mischoxid und Base, gaben Hinweise darauf, dass die Teermodellsubstanz Benzol an dem Mischoxid umgesetzt wird. In Anwesenheit von Sauerstoff fördern Basen in einem darauffolgenden Schritt die oxidative Umsetzung von MSA. Synergetische Effekte, die infolge starker Wechselwirkungen zwischen Mischoxid und Base auftreten, können demzufolge ausgeschlossen werden, vgl. Abbildung 7-48.

Tabelle 7-17: Vergleich von Umsatz, Selektivität und Ausbeute der Benzoloxidation an basisch modifizierter Katalysatoren bei stationärer Reaktionsführung und 475 °C.

Katalysator	U $\text{C}_6\text{H}_6$	S MSA	S $\text{CO}_x$	A MSA	A $\text{CO}_x$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$	34,4	78,1	21,9	26,8	7,5
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ + MgO Mischung, 5 wt-%	27,2	14,8	85,2	4,1	23,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ + MgO Schüttung, 5 wt-% (VWZ-Effekt )	52,1	4,1	95,9	2,0	46,1

- Eine geeignete Verfahrensvariante der Basenmodifizierung, die die an einen Teeroxidationskatalysatoren gestellten Anforderungen - hoher Umsatz sowie vollständige Oxidation der Teermodellkomponente - erfüllt, ist die separierte Schüttung beider Aktivmaterialien, vgl. Tabelle 7-17.

In diesem Fall kann durch die Variation der Basen- bzw. der Mischoxidmenge die katalytische Performance optimiert und Umsätze bzw. MSA-Ausbeuten gezielt beeinflusst werden, vgl. Abbildung 7-57.

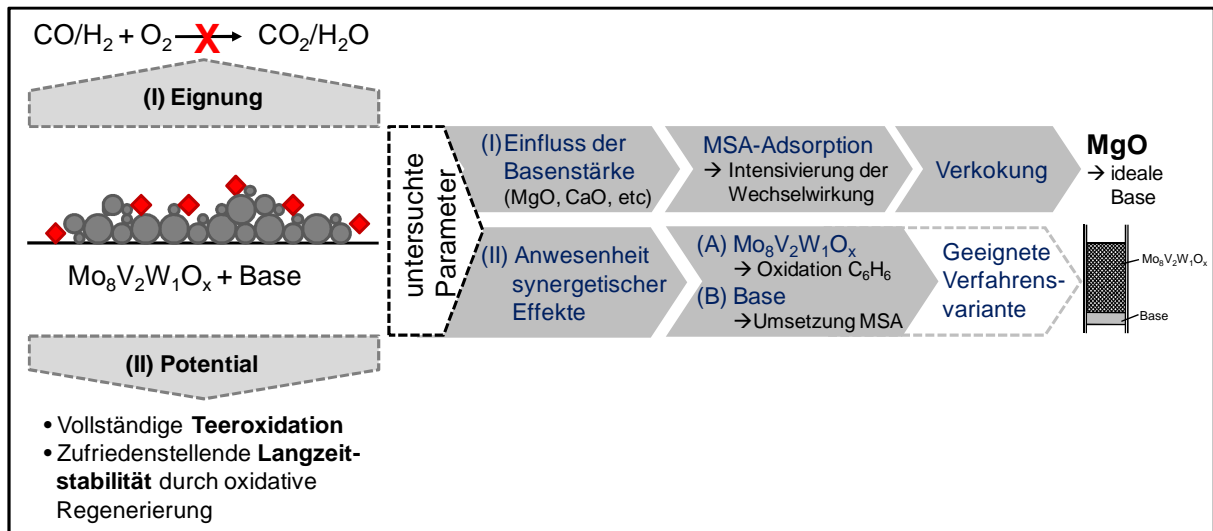


Abbildung 7-60: Zusammenfassung der Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur Teeroxidation an basisch modifizierten Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>-Katalysatoren.

- Langzeitmessungen an basisch modifizierten Mischoxiden haben gezeigt, dass diese Katalysatoren unabhängig von den Versuchsbedingungen (Mischung vs. Schüttung) desaktivieren und eine unzureichende Langzeitstabilität aufweisen. Grund hierfür ist die durch die Adsorption von MSA ausgelöste Verkockung der Katalysatoroberfläche. Eine Möglichkeit der Katalysatorreaktivierung ist der Einschub eines regenerativen Zwischenschritts. Unter oxidativen Bedingungen kann der sich auf der Oberfläche ablagernde Koks effektiv entfernt und der Katalysator erneut aktiviert werden, vgl. Abbildung 7-58.

## 7.6 Katalytische Performance geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

Eine weitere Variante der Präparation Mo/V/W-basierter Aktivkomponenten ist die Herstellung geträgerter Katalysatoren via Incipient-Wetness Imprägnierung.

Durch homogenes Aufbringen von Metallprecursoren auf poröse, oxidische Oberflächen können geträgerte Mischoxidkatalysatoren mit erhöhter Metaldispersion und hoher spezifischer Oberfläche präpariert werden. Diese Systeme sollten infolgedessen im Vergleich zu klassischen Vollkatalysatoren eine veränderte Performance sowie eine verbesserte Aktivität aufweisen.

Um den Einfluss der Trägerung auf den Reaktionsverlauf der oxidativen Teerentfernung zu quantifizieren, wurde die Aktivkomponente auf unterschiedliche Trägermaterialien auf-

gebracht und die katalytische Performance geträgerter Katalysatoren auf die in Abbildung 7-61 skizzierte Weise untersucht.

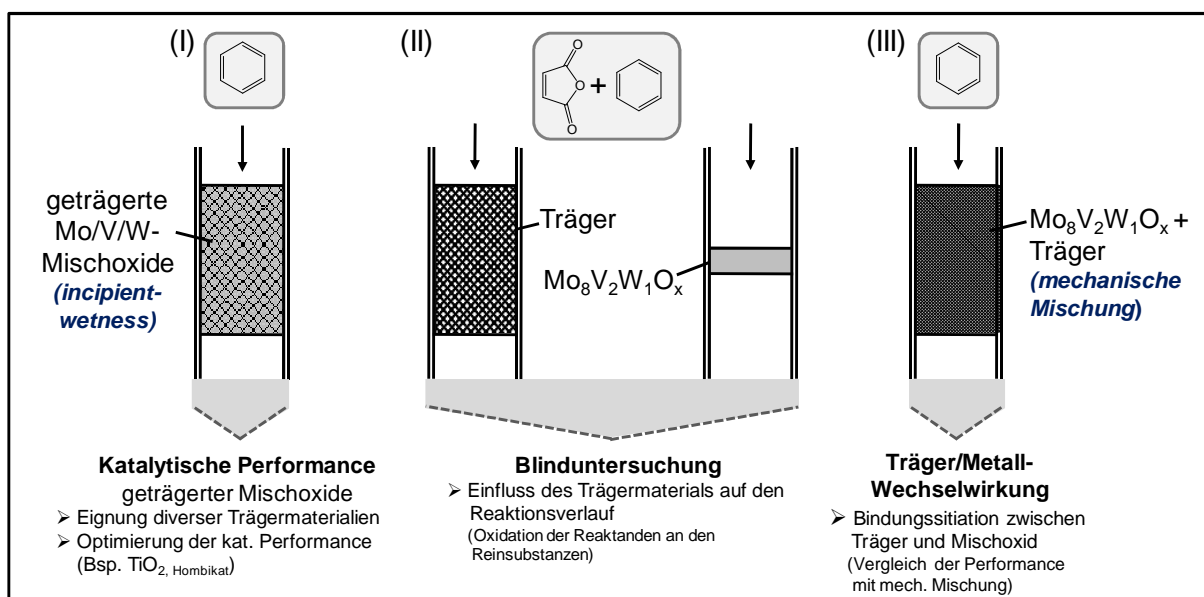


Abbildung 7-61: Versuchsstrategie zur Überprüfung der katalytischen Performance geträgerter Mo/V/W-Mischoxidkatalysatoren während der katalytischen Teerentfernung.

Zur Bestimmung der katalytischen Performance geträgerter Mischoxide wird das Reaktionsverhalten anhand der Teermodellkomponente Benzol in instationären Experimenten ermittelt. Ziel dieser Experimente ist es den Effekt der Trägerung auf Umsatz und Selektivität zu ermitteln sowie die Eignung unterschiedlicher Trägermaterialien für die oxidative Teerentfernung zu bewerten. Zusätzlich soll der Einfluss der Beladung auf die Katalysatorperformance evaluiert und ein geeignetes Katalysatorsystem hinsichtlich der Totaloxidation derart optimiert werden, dass es die an einen Teerentfernungskatalysator gestellten Anforderungen erfüllt. Zu diesen Kriterien zählen die Punkte Totaloxidation des Teers und thermische Stabilität, vgl. Abbildung 7-61 (I).

Für das mechanistische Verständnis der oxidativen Teerentfernung an geträgerten Mischoxiden ist die Rolle des Trägermaterials von besonderer Bedeutung. Der Einfluss des Trägermaterials auf den Reaktionsverlauf sowie Zusammenhänge zwischen Aktivität und charakteristischen Stoffeigenschaften des Trägers, bspw. Basizität und BET-Oberfläche, soll durch Blindmessungen an den unbeladenen Materialien herausgearbeitet werden. Darüber hinaus tragen diese Messungen zur Beurteilung der Metall-Träger-Wechselwirkung bei, vgl. Abbildung 7-61 (II).

Die Existenz sowie die Rolle von Metall-Träger-Wechselwirkungen wird durch Experimente an mechanischen Mischungen beider Komponenten - Träger und Mischoxid - evaluiert. Anhand

dieser Messungen können zudem erste Aussagen über die Art der Bindung zwischen Metall und Träger getroffen werden, vgl. Abbildung 7-61 (III).

### 7.6.1 Katalytische Performance geträgerter Mischoxidkatalysatoren während der oxidativen Teerentfernung

In Abbildung 7-62 sind die Ergebnisse der temperaturprogrammierten Reaktionen von Benzol und Sauerstoff an geträgerten Mischoxidkatalysatoren mit einer 10 wt-%igen Metalloxyd-beladung dargestellt. Als Trägermaterialien werden verschiedene Titanoxide (genaue Bezeichnung Hombikat, Nano, Anatas, Rutil, vgl. Abschnitt 10.4.1) sowie weitere, oxidische Trägermaterialien wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Ceroxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid verwendet.

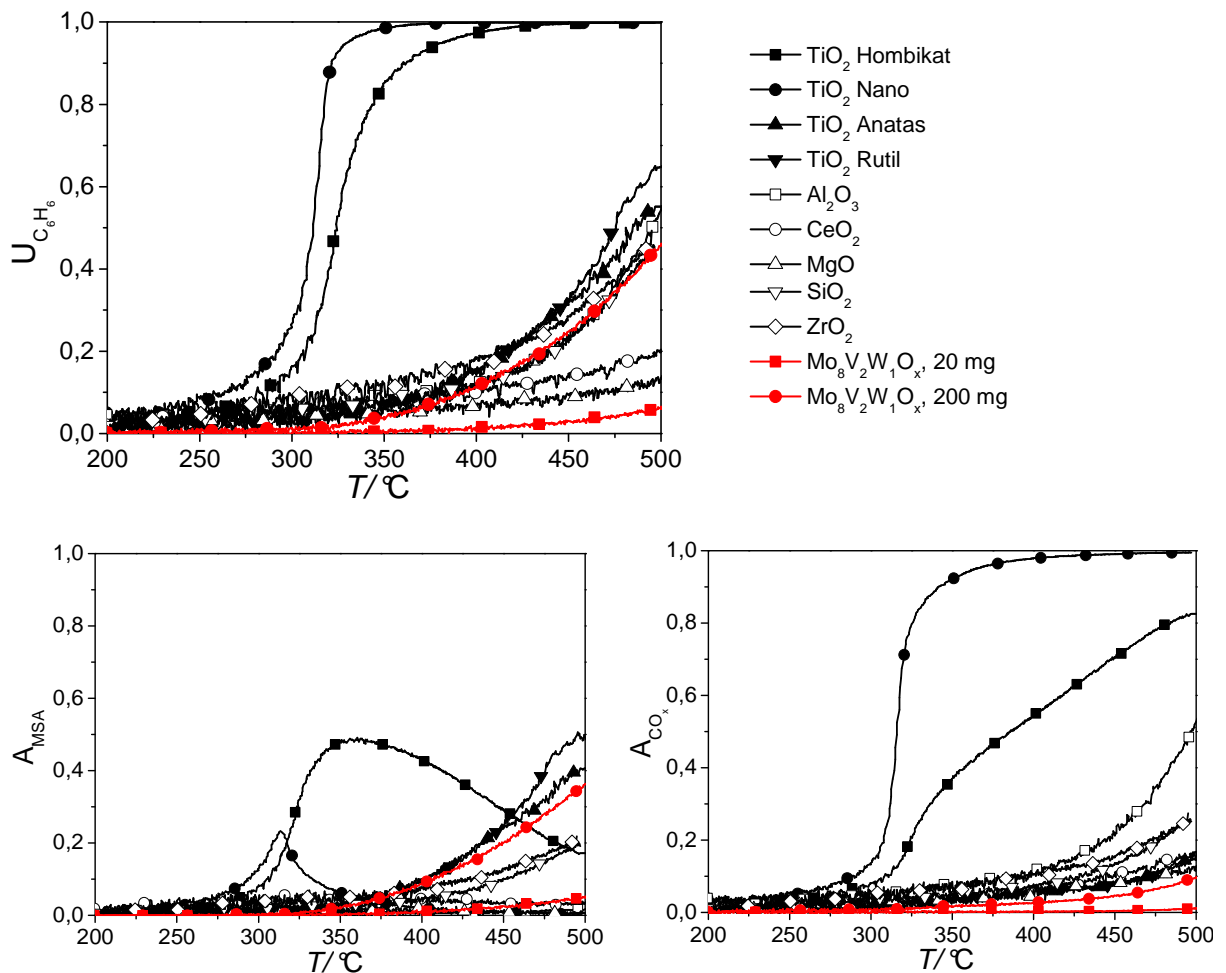


Abbildung 7-62: Katalytische Performance geträgerter Mischoxidkatalysatoren während der oxidativen Umsetzung der Teermodellkomponente Benzol, 200 mg geträgertes  $\text{Mo}/\text{V}/\text{W}$ -Mischoxid (Beladung: 10 wt-%),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

---

Die Versuchsauswertung zeigt, dass die katalytische Performane geträgerter Mischoxidkatalysatoren in dem hier untersuchten Temperaturbereich stark variiert. Das inhomogene Reaktionsverhaltens führt dazu, dass geträgerte Mischoxide entsprechend ihrer Performance klassifiziert werden können. Es wird unterschieden, ob die Katalysatoren eine:

- **gute** katalytische Performance, d.h. hohen Benzolumsatz ( $U_{\text{Benzol},500^\circ\text{C}} > 95 \%$ ), bspw.  $\text{TiO}_2$  Hombikat,  $\text{TiO}_2$  Nano,
- **mittlere** katalytische Performance, d.h. moderaten Benzolumsatz ( $70 > U_{\text{Benzol},500^\circ\text{C}} > 40 \%$ ), bspw.  $\text{TiO}_2$  Anatas,  $\text{TiO}_2$  Rutil,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder
- **schlechte** katalytische Performance, d.h. niedrigen Benzolumsatz ( $U_{\text{Benzol},500^\circ\text{C}} < 30 \%$ ), bspw.  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$

während der oxidativen Teerentfernung aufweisen.

Die in Abbildung 7-62 gezeigten Umsatzverläufe belegen zudem, dass sich auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat und  $\text{TiO}_2$  Nano geträgerte Mischoxide aufgrund ihrer hohen Aktivität von den restlichen Katalysatoren abgrenzen. Die Umsätze steigen ab einer Temperatur von etwa  $270^\circ\text{C}$  nahezu sprunghaft an. Bereits ab einer Temperatur von etwa  $350^\circ\text{C}$  wird Benzol vollständig umgesetzt.

An auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{ZrO}_2$  getragener Katalysatoren sowie auf den verbleibenden, geträgerten Titandioxiden (Anatas und Rutil) werden Umsätze erreicht, die mit den Ergebnissen sprühgetrockneter  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysatoren (Einwaage 200 mg, d.h. 10-fache Menge an Aktivmaterial) vergleichbar sind. Bei etwa  $500^\circ\text{C}$ , werden zwischen 44 und 64 % der Teerkomponente oxidativ umgesetzt.

Mischoxide geträgert auf  $\text{MgO}$  bzw.  $\text{CeO}_2$  setzen im gesamten Temperaturbereich kein Benzol um. Der gemessene Umsatz ist allein auf Adsorptionseffekte infolge starker Wechselwirkungen zwischen Träger und Reaktant zurückzuführen, da weder die Bildung von Oxidationsprodukten noch die Abnahme der Sauerstoffkonzentration beobachtet wird.

Bezüglich der Selektiväten kann eine analoge Einteilung vorgenommen werden. Im Fall auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat bzw.  $\text{TiO}_2$  Nano getragener Katalysatoren durchlaufen die MSA-Ausbeuten und folglich auch die Selektivitäten bei  $T_{\text{Hombi}} = 360^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Nano}} = 310^\circ\text{C}$  ein Maximum. Bei höheren Temperaturen sinken die MSA-Ausbeuten erneut ( $A_{\text{MSA},500^\circ\text{C}} < 18 \%$ ), sodass sich dieser Bereich prinzipiell für die Teerentfernung eignet.

Wenig bis kein MSA ( $A_{\text{MSA},500^\circ\text{C}} < 22 \%$ ) wird auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{CeO}_2$ -,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{MgO}$ -geträgerten Katalysatoren gebildet. In Verbindung mit den geringen Umsätzen sind diese Katalysatoren für die Teeroxidation ungeeignet.

Ähnliche MSA-Ausbeuten wie der sprühgetrocknete  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysator zeigen die übrigen, auf Titandioxid geträgerten Mischoxide. Diese Systeme wiesen bereits im Umsatzverhalten Gemeinsamkeiten mit dem Referenzsystem auf. Es wird beobachtet, dass die MSA-Selektivitäten mit der Temperatur kontinuierlich ansteigen.

Bestätigt werden diese Beobachtungen durch die ergänzend dazu durchgeführten, stationären Messungen, vgl. Tabelle 7-18.

Tabelle 7-18: Vergleich von Umsatz, Selektivität und Ausbeute geträgerter Mischoxiddkatalysatoren (Beladung: 10 wt-%) während der oxidativen Umsetzung von Benzol im Strömungsrohrreaktor bei 475 °C und stationären Reaktionsbedingungen.

Trägermaterial	U $\text{C}_6\text{H}_6$ / %	S MSA / %	S $\text{CO}_x$ / %	A MSA / %	A $\text{CO}_x$ / %
$\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$	99,7	21,2	78,8	21,1	78,6
$\text{TiO}_{2,\text{Nano}}$	99,9	0,8	99,2	0,8	99,1
$\text{TiO}_{2,\text{Anatas}}$	54,4	72,1	27,9	46,4	18,0
$\text{TiO}_{2,\text{Rutil}}$	65,0	75,0	15,0	39,8	8,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,3	4,9	95,1	2,0	38,2
$\text{SiO}_2$	38,8	45,1	54,9	17,5	21,3
$\text{ZrO}_2$	36,2	46,1	53,9	16,7	19,5
$\text{CeO}_2$	16,7	18,2	71,8	3,0	11,9
$\text{MgO}$	9,7	6,5	93,5	0,6	9,1
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$	34,1	85,4	14,6	29,0	4,9

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Messreihe gezeigt werden, dass die bereits genannten, auf Titandioxid geträgerten Mischoxide ( $\text{TiO}_2$  Hombikat und Nano) hinsichtlich der vollständigen Teerentfernung eine erfolversprechende katalytische Performance aufweisen. Diese Systeme setzen die Teermodellkomponente Benzol bereits bei niedrigen Temperaturen ( $T < 350$  °C) vollständig um. Im Vergleich zu sprühgetrockneten Mischoxiden weisen sie bezüglich der Totaloxidation der Teerkomponente aufgrund geringer MSA-Selektivitäten bei hohen Temperaturen ebenfalls verbesserte Eigenschaften auf.

Das Imprägnieren von Aluminiumoxid führt ebenfalls zu einem Trägerkatalysator, der bei mittlerem, jedoch im Vergleich zur Referenz erhöhten Umsatz ( $U_{\text{Benzol},475^\circ\text{C}} > 40$  %) Benzol ausschließlich totaloxidiert, vgl. Tabelle 7-18.

Die Eigenschaften des Trägermaterials sind für die Aktivität eines Katalysators von entscheidender Bedeutung und bestimmen die Performance geträgerter Mischoxide grundlegend. Dazu zählen neben der geometrischen Form, die aktiven Oberflächenspezies (insbesondere

Oberflächengruppen) und die Porenstruktur. Die Bereitstellung einer hohen inneren Oberfläche ist in den meisten Fällen eine notwendige Voraussetzung für einen aktiven Katalysator. Allgemein steigt die Aktivität heterogener Katalysatoren mit zunehmender Oberfläche an.

Neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Trägers müssen Wechselwirkungen zwischen der aktiven Spezies und dem Träger ebenfalls berücksichtigt werden. Diese werden hauptsächlich durch die Art der Oberflächenspezies und die Acidität/Basizität des Festkörpers bestimmt. [Jar2010], [Kri1993]

Aus diesem Grund ist für die Beschreibung der Aktivitätsunterschiede geträgerter Mischoxide im Bereich der Benzoloxidation die Gegenüberstellung dieser Eigenschaften mit den Ergebnissen der Performancetests ( $U_{\text{Benzol},475^\circ\text{C}}$ ) eine geeignete Möglichkeit um Zusammenhänge zwischen diesen Parametern aufzuzeigen.

Der Vergleich von Aktivität, spezifischer Oberfläche und Basizität der Trägermaterialien in Tabelle 7-19 zeigt, dass im Fall geträgerter Mischoxide keine Korrelation zwischen diesen Größen festgestellt werden kann. Trotz der geringeren BET-Oberfläche auf  $\text{TiO}_2$  geträgerter Mischoxide ( $S_{\text{BET}} = 49 - 69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) weisen diese Katalysatoren im Vergleich zu auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ - geträgerten Katalysatoren ( $S_{\text{BET}} = 126 - 155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) eine gesteigerte Aktivität auf.

Ebenfalls kann kein Zusammenhang zwischen Basizität bzw. Acidität und katalytischer Performance festgestellt werden, vgl. Tabelle 7-19.

Tabelle 7-19: Gegenüberstellung von Benzolumsatz (vgl. Tabelle 7-18), BET-Oberfläche und Basizität geträgerter Mischoxide. Die stofflichen Eigenschaften der hier verwendeten Trägermaterialien sind im Anhang, vgl. Abschnitt 0, ausführlich beschrieben.

Katalysator	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$				$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{MgO}$
			Hombikat	Nano	Anatas	Rutil			
$U \text{ C}_6\text{H}_6 / \%$	38,8	36	99,7	99,9	54,4	65	40	16,7	9,7
$\text{BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	155	41	69	49	10	8	126	32	44
$\text{pH}_{\text{pcz}}$	3 <sup>*1,2</sup>	5,6 <sup>*3</sup>		5-6,5 <sup>*1,2</sup>			9 <sup>*1,2</sup>	6,7-8,6 <sup>*4</sup>	12 <sup>*1,2</sup>
Basizität	<div> <div></div> <div>sauer</div> <div></div> <div></div> <div></div> <div></div> <div></div> <div></div> <div></div> <div>basisch</div> </div>								

\*1: [Jar2010], \*2: [Kri1993], \*3: [Wei1999], \*4: [Hos2007]

Die Gegenüberstellung zeigt, dass für die oxidative Teerentfernung klassisch basische Trägermaterialien, bspw.  $\text{MgO}$ , nicht geeignet sind. Die gleichzeitige Anwesenheit saurer

Zentren führt zu einer Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Saure Systeme, bspw. Siliziumdioxid, weisen eine verminderte Performance auf. Multifunktionelle Feststoffe, die neben klassisch sauren OH-Gruppen auch Lewis-basische Zentren besitzen, scheinen, basierend auf diesen Daten, geeignete Materialien für die katalytische Teerentfernung darzustellen.

Als Maß für die Acidität bzw. Basizität eines Feststoffs wurde im Rahmen dieser Auswertung der isoelektrische Punkt als Einstufungskriterium gewählt. Der isoelektrische Punkt ( $\text{pH}_{\text{pez}}$ , engl. point of zero charge) ist der pH-Wert einer wässrigen Lösung, bei dem sich bei Ampholyten (in unserem Fall die hydratisierte Oberfläche des oxidischen Trägermaterials) positive und negative Ladungen ausgleichen

### 7.6.2 Katalytische Performance geträgerter Titandioxid - Katalysatoren

Die Ergebnisse der katalytischen Oxidation der Teermodellkomponente Benzol an geträgerten Mischoxiden im vorherigen Abschnitt haben gezeigt, dass der Einsatz von auf Titandioxid geträgerten Mischoxiden, speziell  $\text{TiO}_2$  Hombikat und Nano, die Performance während der Teeroxidation verbessert. Ab einer Temperatur von etwa  $350^\circ\text{C}$  wird die Teermodellkomponente vollständig umgesetzt und die MSA-Selektivität wird in dem betrachteten Temperaturbereich im Vergleich zur Referenz um bis zu 64 % reduziert. An auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Mischoxiden wird die MSA-Bildung dennoch nicht vollkommen unterbunden. Ziel ist es daher die katalytische Performance dieses Trägerkatalysators durch weitere Modifikationen hinsichtlich der Totaloxidation zu optimieren.

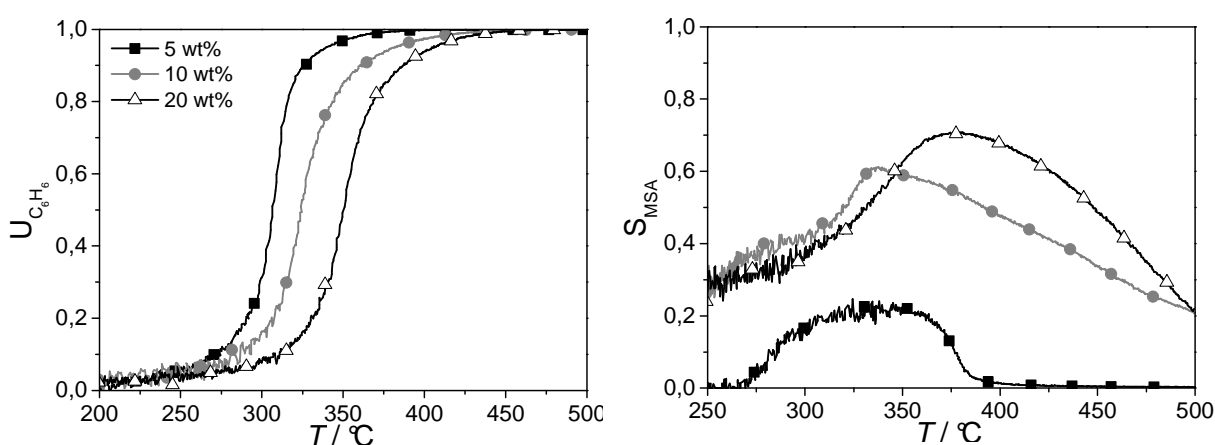


Abbildung 7-63: Einfluss der Beladung auf Umsatz und Selektivität während der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Mischoxiden unter den in Abbildung 7-62 genannten Versuchsbedingungen.

Ein Parameter mit dem das Reaktionsverhalten geträgerter Mischoxidkatalysatoren gezielt gesteuert werden kann, ist die Beladung, vgl. Abschnitt 3.3.1, S. 37. Der Einfluss dieser



Varibalen wird daher im Folgenden näher betrachtet. Die Ergebnisse instationärer Versuche, d.h. Umsatz- und Ausbeuteverläufe, bei einer Mischoxidbeladung von 5, 10 bzw. 20 wt-%, sind in Abbildung 7-63 gezeigt.

Der Vergleich der Umsätze zeigt, dass mit zunehmender Beladung die Aktivität geträgerter Mischoxide abnimmt und sich der Benzolumsatz verringert. Bei einer Temperatur von 325 °C und einer 5-%igen Beladung wird Benzol nahezu vollständig umgesetzt, während bei einem Mischoxidgehalt von 10 bzw. 20 % lediglich 72 bzw. 20 % der Teermodellsubstanz oxidiert werden.

Tabelle 7-20: Vergleich von spezifischer Oberfläche und Benzolumsatz von auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerten Mischoxidkatalysatoren bei 325°C unter den in Abbildung 7-63 genannten Reaktionsbedingungen.

Beladung/ wt-%	BET/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	U C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 325 °C/ %
0	57	-
5	50	94
10	42	72
20	30	20

Diese Beobachtungen korrelieren mit den Ergebnissen der Oberflächencharakterisierung. Mit steigender Beladung verringern sich die spezifischen Oberflächen von auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerten Mischoxidkatalysatoren um bis zu 40 % auf 30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und erklären folglich die in diesem Zusammenhang detektierten Aktivitätsabnahmen, vgl. Tabelle 7-20.

Die Versuchsergebnisse zeigen zudem, dass ein Zusammenhang zwischen MSA-Selektivitäten und der Mischoxidbeladung besteht. Mit zunehmendem Mischoxidanteil wird die Selektiv-oxidation bevorzugt. Grund hierfür sind die mit dem Erreichen der Monometalloxidbeladung verbunden charakteristischen Eigenschaften geträgerter Mischoxidkatalysatoren, speziell auf TiO<sub>2</sub> Anatas, vgl. Abschnitt 3.3.1.

Der Zusammenhang zwischen Beladung und katalytischer Performance bzw. zwischen Beladung und den sich auf dem Träger ausbildenden Strukturen wurde in der Literatur intensiv am Beispiel Vanadium-V-oxid geträgert auf TiO<sub>2</sub> Anatas untersucht [Bon1997a], [Roo1979], [Vej1078], [Wac1997]. In diesem Zusammenhang wird berichtet, dass die Selektivität der Partialoxidation bis zum Erreichen einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche besonders stark zunimmt [Bo1997], [Wac1985]. Nach Erreichen der Monolagenkonzentrationen bilden sich mit zunehmender Beladung zwar unterschiedliche oxidische Spezies aus, der Performanceunterschied zwischen monomeren Metalloxiid-Strukturen und kristallinen Misch-

oxiden ist jedoch weniger signifikant. Freie  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche begünstigt infolgedessen die Totaloxidation.

Das in Abbildung 7-64 gezeigte Schema verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Beladung, Struktur und Reaktionsverhalten geträgerter Vanadiumoxide auf  $\text{TiO}_2$  Anatas.

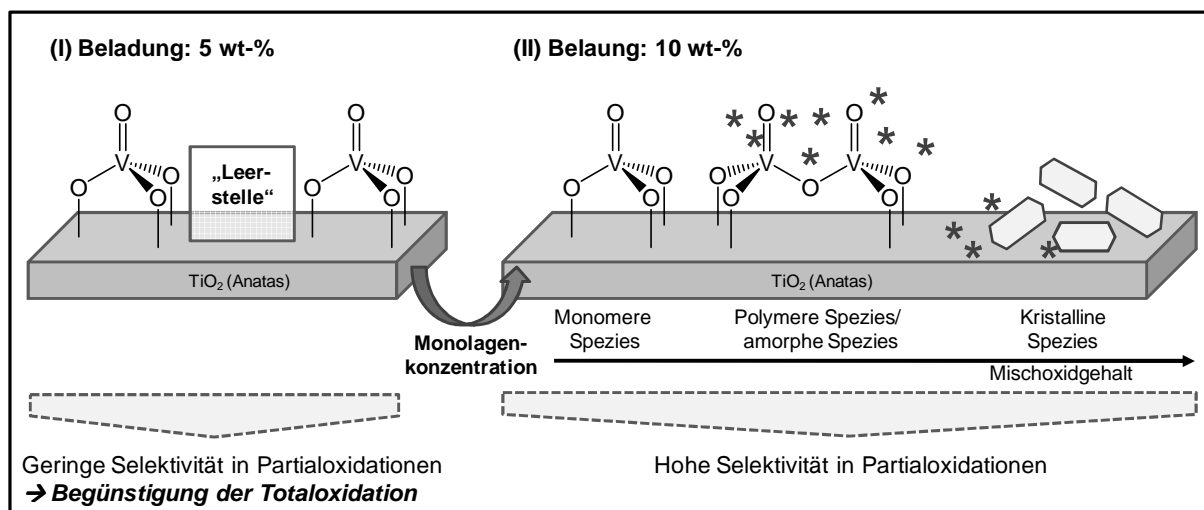


Abbildung 7-64: Auswirkung der Beladung auf die Strukturen geträgerter Mischoxidspezies am Beispiel geträgerter Vanadiumoxide. Bei Überschreitung der Monolagenkonzentration bilden sich in Abhängigkeit der Beladung unterschiedliche Mischoxidstrukturen auf der Oberfläche aus. [Grz1997]

Zur Überprüfung dieser These wird auf Basis der Angaben von NICKI [Nic1993] abgeschätzt, ob es bei dem Übergang von einer 5 wt-% zu einer 10 wt-% Mischoxidbeladung zum Überschreiten der Monolagenkonzentration kommt. In diesen Beispielen wird von einer homogenen Verteilung der Vanadium-Spezies auf dem Titandioxid ausgegangen und der Platzbedarf einer  $\text{VO}_{2,5}$ -Einheit der  $\text{V}_2\text{O}_5$ -„bulk“-Spezies zugrunde gelegt. Dadurch könnten die deutlichen Aktivitätsunterschiede und die hohen MSA-Selektivitäten eindeutig beschrieben werden.

#### (A) Berechnung der theoretischen Monolagenkonzentration nach NICKI

Die maximale Konzentration für eine theoretische Monolage von  $\text{VO}_x$  auf einem oxidischen Träger beträgt laut NICKI ungefähr  $15 \mu\text{mol m}^{-2}$ . Für  $\text{WO}_x$  ist ein entsprechender Wert von ca.  $11,7 \mu\text{mol m}^{-2}$  dokumentiert. Geträgerte  $\text{MoO}_x$ -Spezies, wurden in diesem Zusammenhang nicht untersucht. Aufgrund des atomaren Radius sowie der Stöchiometrie wird angenommen, dass die tatsächliche Monolagenkonzentration von geträgerten Mo/V/W-Katalysatoren zwischen diesen beiden Werten, bei etwa  $13,5 \mu\text{mol m}^{-2}$ , liegt. Übersteigt die durch Imprägnierung aufgebrachte Metallkonzentration diesen Wert, bildet sich eine geschlossene Mischoxidmonolage aus und die Selektivitäten erhöhen sich deutlich.

---

Bei einer Beladung von 5 wt-% ist die theoretische Monolagenkonzentration noch nicht erreicht, wie die folgende Rechnung zeigt.

**Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>, 5 wt-% auf TiO<sub>2</sub> Hombikat:**

Einwaage 200 mg : 9,5 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> ( $6,08 \cdot 10^{-6}$  mol Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>) + 190,5 mg TiO<sub>2</sub>

Dies führt unter Berücksichtigung der Stöchiometrie zu:

$$11 \cdot 6,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$\text{bzw. } 6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol MO}_x\text{-Spezies (M = Mo, V und W)}$$

auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche.

Bei einer spezifischen Oberfläche des TiO<sub>2</sub> Hombikat von  $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  steht bei dieser Einwaage (190,5 mg) eine TiO<sub>2</sub>-Oberfläche etwa  $9 \text{ m}^2$  zur Verfügung.

Mit der Annahme, dass die MO<sub>x</sub>-Konzentration bis zu  $13,5 \cdot 10^{-6}$  mol pro  $\text{m}^2$  betragen darf, ohne dass die Monolagenkonzentration überschritten wird, führt dies zu einer maximal zulässige MO<sub>x</sub>-Konzentration von:

$$9 \cdot 13,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol, d.h. } 12,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Bei einer Beladung von 5 wt-% wird die Monolagenkonzentration somit nicht überschritten:

**Vorhandene MO<sub>x</sub>-Spezies:  $6,69 \cdot 10^{-5}$  mol**

**Monolagenkonzentration:  $12,1 \cdot 10^{-5}$  mol**

Im Fall einer Mischoxidbeladung von 5 wt-% ist die Monolagenkonzentration noch nicht erreicht und erklärt dadurch das beobachtete Reaktionsverhalten.

Im Hinblick auf eine vollständige Teeroxidation sind basierend auf diesen Ergebnissen niedrige Mischoxidbeladungen zu bevorzugen, da aufgrund der hohen spezifischen Oberflächen geträgerter Mischoxide die Aktivität im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren gesteigert und gleichzeitig die Selektivität bzgl. MSA ist deutlich herabgesetzt ist.

Für den industriellen Einsatz geträgerter Mischoxide im Bereich der oxidativen Teerentfernung ist die thermische Beständigkeit sowie die Langzeitstabilität ebenfalls ein entscheidendes Performancekriterium.

Mehrfaches Wiederholen der TP-Reaktionszyklen, mit dem Ziel durch diesen Stresstest die Desaktivierung zu beschleunigen, zeigt, dass beim Übergang vom ersten zum zweiten TP-Reaktionszyklus wiederholt eine Aktivitätsabnahme zu beobachten ist. Diese ist erneut auf

Einfahrprozesse und Restrukturierungsvorgänge zurückzuführen. Im weiteren Reaktionsverlauf bleibt die Performance im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert, vgl. Abbildung 7-65. Die thermische Stabilität geträgerter Mischoxid ist folglich sichergestellt.

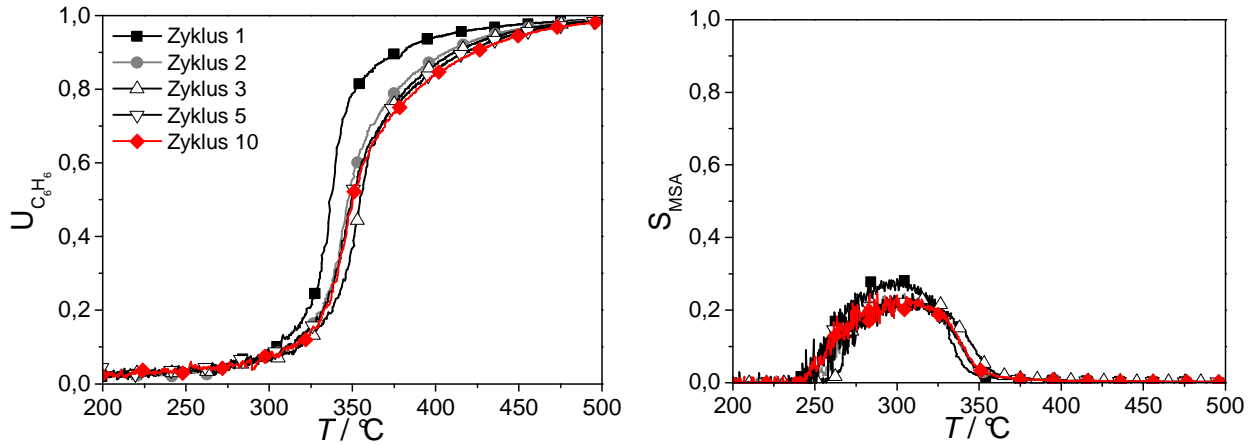


Abbildung 7-65: Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens von auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat getragener Mischoxidkatalysatoren im Rahmen eines Stresstests. Umsätze und Selektivitäten während zehn aufeinanderfolgender TP-Reaktionszyklen, 200 mg geträgertes Mo/V/W-Mischoxid (Beladung: 5 wt-%) auf  $\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Auch die Langzeitmessung bei  $475^\circ\text{C}$  bestätigt die Stabilität des auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Mischoxidkatalysators, vgl. Abbildung 7-66. Die Konzentrationsverläufe bleiben über einen Zeitraum von 230 h (9,5 d) konstant. Dieses Katalysatorsystem besitzt daher die geforderten Eigenschaften um als Katalysator für die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre eingesetzt zu werden.

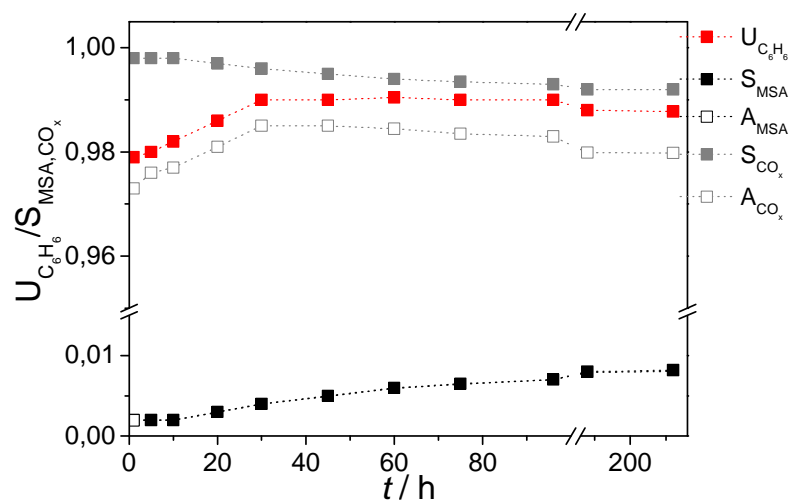


Abbildung 7-66: Untersuchung der Langzeitstabilität von auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Mischoxidkatalysatoren (Beladung: 5 wt-%) im Rahmen stationärer Messung von Benzol und Sauerstoff bei  $475^\circ\text{C}$  unter den in Abbildung 7-62 genannten Reaktionsbedingungen.

### 7.6.3 Katalytische Eigenschaften geträgerter Monometalloxide ( $\text{MoO}_x$ , $\text{VO}_x$ , $\text{WO}_x$ geträgert auf $\text{TiO}_{2,\text{Hombikat}}$ )

Um das Verständnis der Teeroxidation an geträgerten Mischoxiden zu vertiefen, wird in einem weiteren Schritt die katalytische Performance geträgerter Monometalloxide untersucht. Aufgrund der nachgewiesenen, guten Performance in vorherigen Untersuchungen zur Benzoloxidation wurde erneut  $\text{TiO}_2$  Hombikat als Trägermaterial ausgewählt.

Anhand dieser Ergebnisse sollen Aussagen zu strukturellen Eigenschaften der aktiven Metalloidspezies getroffen werden. Ziel ist es aufzuzeigen, ob die durch incipient-wetness-Imprägnierung entstehenden, oxidischen Strukturen Mischoxid- oder Monometalloxidcharakter aufweisen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7-67 zusammengefasst.

Die Reaktionsverläufe verdeutlichen, dass weder eine einzelne, geträgerte Metalloidspezies -  $\text{VO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$  oder  $\text{WO}_x$  - noch die Summe der Einzelaktivitäten die katalytische Performane geträgerter Mischoxide beschreibt. Zwar weist geträgertes Vanadiumoxid hohe Benzolumsätze auf, jedoch sind gleichzeitig auch die MSA-Selektiväten deutlich erhöht und erreichen Werte von bis zu 70 %. Dieses Mischoxidsystem eignet sich daher primär als Katalysator für Selektivoxidation.

Geträgerte Wolframoxide sowie geträgerte Molybdänoxide zeigen eine sehr niedrige Aktivität. Ihr Reaktionsverhalten ähnelt dem des reinen Trägermaterials. Daraus wird abgeleitet, dass für die katalytische Umsetzung von Benzol diese Oberflächenspezies von geringer Relevanz sind.

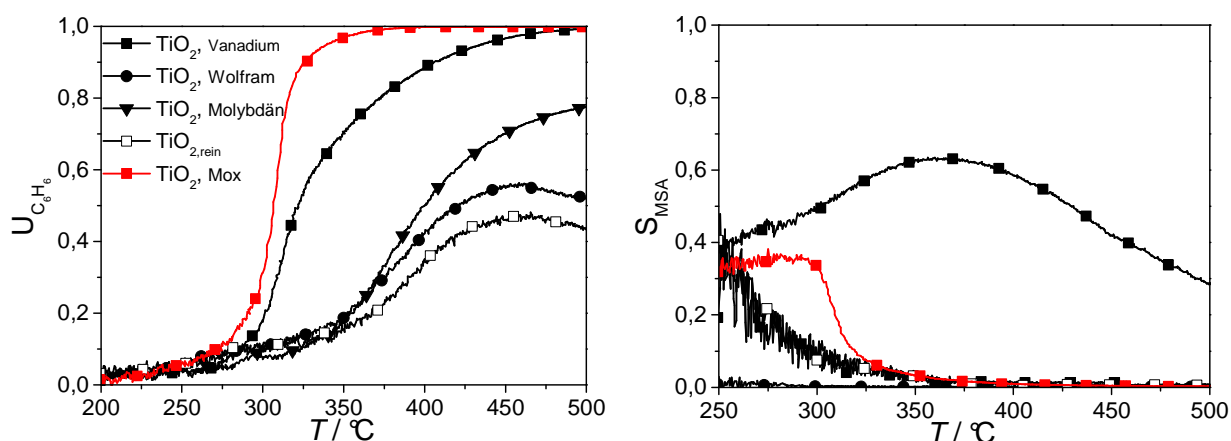


Abbildung 7-67: Vergleich der katalytischen Performance (Umsatz und Selektivität) monometallischer Trägerkatalysatoren mit den Ergebnissen geträgerter Mischoxide ( $\text{TiO}_2$  Hombikat, Beladung: 5 wt-%),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

---

Die Versuchsergebnisse lassen sich dahingehend deuten, dass die sich auf dem Träger ausbildenden, oxidischen Strukturen Mischoxidcharakter besitzen müssen, da die Ergebnisse der Benzoloxidation an geträgerten Monometalloxiden deutlich von den Resultaten geträgerter Mischoxide abweichen.

#### **7.6.4 Einfluss des Trägers bzw. der Metall-Trägerwirkung auf die Teeroxidation**

Die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur oxidativen Umsetzung von Benzol an geträgerten Mischoxiden hat gezeigt, dass die katalytische Performance dieser Katalysatoren entscheidend durch die Eigenschaften des Trägermaterials sowie der Wechselwirkung zwischen Metalloxid und Träger beeinflusst wird. Infolgedessen soll in Blindmessungen die Aktivitäten der reinen Trägermaterialien gesondert untersucht werden. Ziel dieser Messungen ist es die Auswirkung der Metalloxid-Träger-Wechselwirkung auf den Reaktionsverlauf bzw. die katalytische Performance qualitativ und quantitativ zu erfassen.

Die in Abbildung 7-68 gezeigten Umsatzverläufe der Benzoloxidation an unbeladenen Trägern veranschaulichen, dass ausschließlich die im Rahmen dieser Arbeit getesteten Titandioxide sowie Ceroxid die Oxidation der Teerkomponente katalysieren. Die dabei erzielten Umsatzmaxima sind im Vergleich zu den geträgerten Systemen verringert und Einbussen von bis zu 40 % werden detektiert. Auftretende Aktivitätsunterschiede innerhalb der getesteten Titandioxide sind erneut auf die stark unterschiedliche BET-Oberflächen zurückzuführen. Die spezifischen Oberflächen dieser Materialien reichen von 10 bis 84 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, vgl.

Tabelle 5-5.

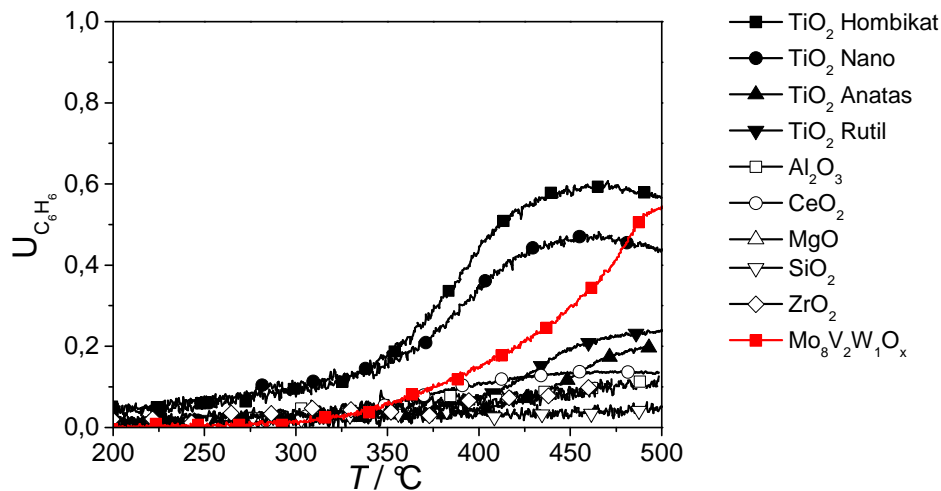


Abbildung 7-68: Vergleich der Umsätze der Benzoloxidation an reinen Trägermaterialien, je 200 mg bzw. 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  sind katalytisch nur mäßig aktiv. Die erzielten Umsätze liegen in dem untersuchten Temperaturbereich unterhalb von 15 %.

Die Bildung von MSA wird ebenfalls in keinem Fall beobachtet. Die Ergebnisse belegen somit, dass Mischoxidspezies für die partielle Oxidation von Benzol verantwortlich sein müssen.

Die Versuchsauswertung zeigt zudem, dass die Performance geträgerter Katalysatoren nicht alleine auf die katalytischen Eigenschaften des Trägermaterials zurückzuführen ist. Der Imprägniervorgang führt zu Wechselwirkungen zwischen Träger und Metall, die eine Performanceverbesserung hervorrufen.

Messungen an mechanischen Mischungen beider Aktivkomponenten, Träger und Mischoxid, unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, belegen diese These. Die Gegenüberstellung mit den Ergebnissen geträgerter Mischoxiddkatsatoren ist in der folgenden Graphik gezeigt, vgl. Abbildung 7-69.

Der Vergleich der Umsatzverläufe verdeutlicht, dass das Trägern mittels Incipient-Wetness-Imprägnierung die Bindungssituation zwischen Träger und Mischoxid verändert sowie die Mischoxid-Dispersion erhöht. Dies äußert sich in einem veränderten Reaktionsverlauf sowie in einer, im Vergleich zur mechanischen Mischung, deutlich verbesserten katalytischen Performance. Am Beispiel von auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerten Mischoxiden wird deutlich, dass im Vergleich zur mechanischen Mischung bei einer Reaktionstemperatur von etwa  $400 \text{ °C}$  eine Umsatzsteigerung von etwa 60 % erzielt wird.

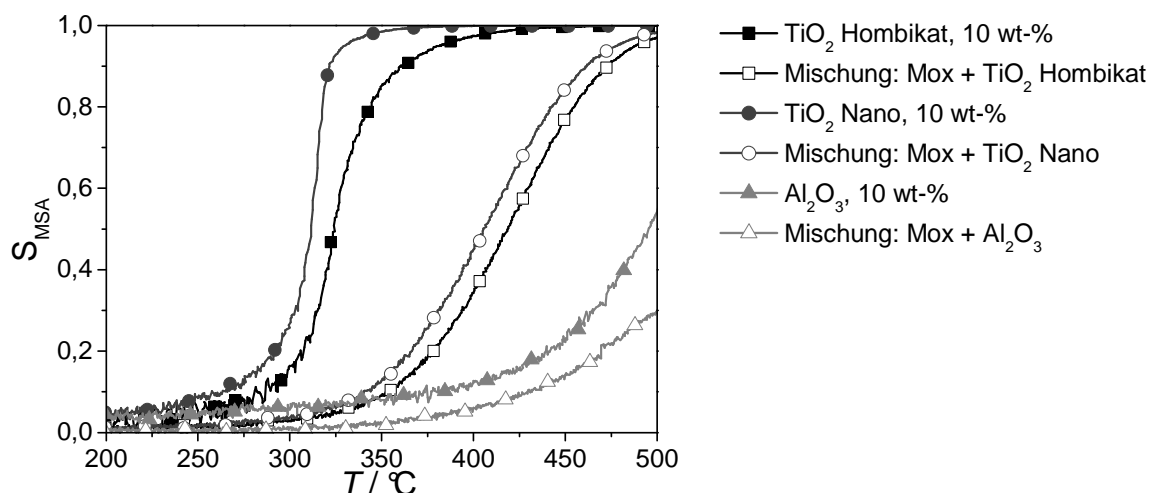


Abbildung 7-69: Vergleich der Ergebnisse der Benzoloxidation an geträgerten Mischoxiden mit den Resultaten mechanischer Mischungen beider Komponenten (Träger + Mischoxid) bei gleicher Zusammensetzung (Beladung 10 wt-%) unter den in Abbildung 7-62 genannten Reaktionsbedingungen.

Im Fall geträgerter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ist die durch den Imprägniervorgang ausgelöste Aktivitätssteigerung schwächer ausgeprägt. Das weist darauf hin, dass die Trägermorphologie, d.h. insbesondere die Oberflächenspezies, die Bindungssituation zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial beeinflusst. Die Oberflächengruppen des Trägers bestimmen die Art der Bindung, die Struktur der sich ausbildenden Metalloxidspezies und beeinflussen dadurch die katalytische Performance geträgerter Mischoxide.

Analysemethoden, die die Art dieser Wechselwirkung weiter spezifizieren könnten, sind die DRIFT- und die Raman-Spektroskopie. Diese Untersuchungen sind daher wichtige Anknüpfungspunkte zukünftiger Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet

### 7.6.5 Zusammenfassung

Untersuchungen an geträgerten Mischoxiden haben gezeigt, dass sich insbesondere auf Titandioxid geträgerte Systeme als Katalysatoren für die oxidativen Teerentfernung in  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre eignen.

Ab einer Temperatur von 400 °C oxidieren sie die Teermodellsubstanz Benzol vollständig und beeinflussen dabei die Synthesegaszusammensetzung nur in geringem Maße ( $U_{500^\circ\text{C}} \text{ CO}/\text{H}_2 < 1 \%$ ), vgl. Abbildung 7-70. Zusätzlich zeichnen sich diese Systeme durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und Langzeitstabilität aus, vgl. Abbildung 7-67.



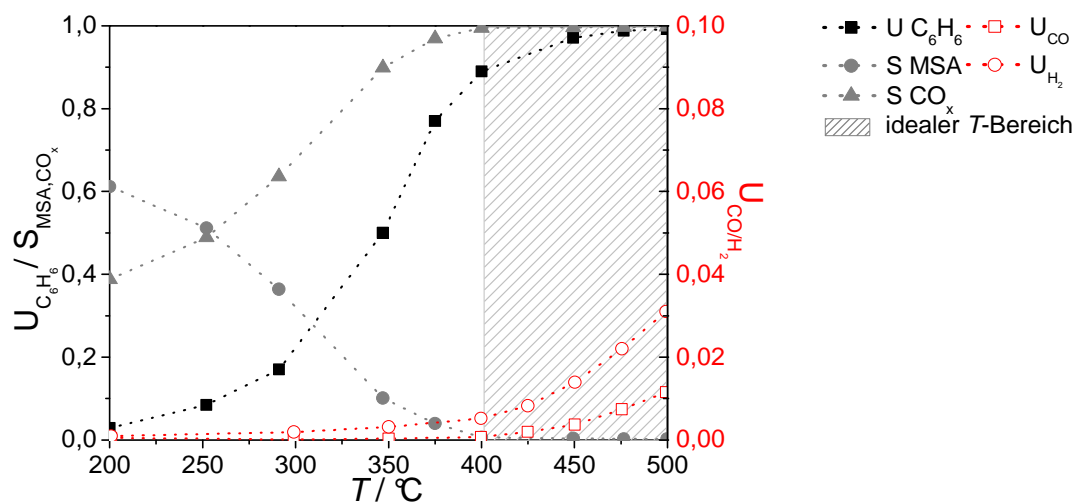


Abbildung 7-70: Gegenüberstellung des Umsatzes der CO/H<sub>2</sub>- bzw. der Benzol-Oxidation sowie der entsprechenden Selektivitäten an auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerten Mischoxiden bei stationärer Reaktionsführung, Beladung: 5 wt-%.

Folgende Erkenntnisse zur Teeroxidation an geträgerten Mischoxiden konnten anhand der in diesem Abschnitt diskutierten Versuche abgeleitet werden. Diese sind zusätzlich in dem in Abbildung 7-71 gezeigten Schema veranschaulicht.

- Die Aktivitäten der untersuchten, geträgerten Mischoxide unterscheiden sich stark. Mischoxide geträgert auf Titandioxid (TiO<sub>2</sub> Hombikat und Nano) bzw. Aluminiumoxid sind innerhalb der untersuchten Trägerkatalysatoren geeignete Systeme für die oxidative Teerentfernung. Im Temperaturbereich bis 500 °C setzten diese Aktivkomponenten die Teermodellsubstanz Benzol vollständig um weisen bzgl. MSA niedrigere Selektivitäten als das sprühgetrocknete Mischoxid auf (S MSA < 22 %), vgl. Abbildung 7-62.
- Die Morphologie des Trägers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Performance dieser Katalysatoren. Mit Hilfe der spezifischen Oberflächen bzw. der Basizität des Trägermaterials lassen sich die hohen Aktivitäten sowie die Aktivitätsunterschiede geträgerter Mischoxide nicht erklären.
- Der Reaktionsverlauf der oxidativen Umsetzung von Benzol und somit die katalytische Performance geträgerter Mischoxide wird maßgeblich durch die Beladung bestimmt. Im Fall von auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerten Mischoxiden wird bei einer Mischoxidbeladungen von 5 wt-% die Monolagenkonzentration nicht überschritten, vgl. Abbildung 7-63. Die Titandioxidoberfläche ist in diesem Fall nicht vollständig belegt und die Totaloxidation daher begünstigt. Um die Teermodellkomponenten Benzol vollständig zu oxidieren, sind daher niedrige Beladungen zu bevorzugen.

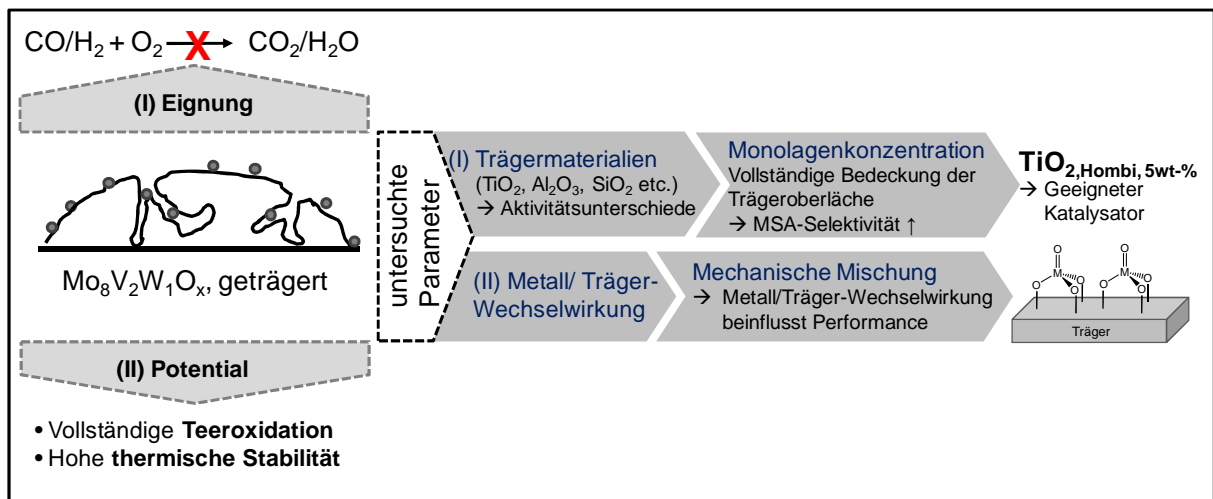


Abbildung 7-71: Zusammenfassung der Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur Teeroxidation an geträgerten Mo/V/W-Katalysatoren.

- Die herausragende Aktivität geträgerter Titandioxide ist auf die Wechselwirkung zwischen Träger und Aktivkomponente zurückzuführen. Bei gleicher Zusammensetzung weisen mechanische Mischungen von Träger und Mischoxid eine deutlich schlechtere Performance als geträgerte Katalysatoren auf. Dieses Ergebnis wird dahingehend interpretiert, dass sich durch das Imprägnieren mit Hilfe des Incipient-Wetness-Verfahrens die Bindungssituation zwischen Träger und Aktivkomponente verändert. Dies führt zu einer erheblichen Verbesserung der katalytischen Performance geträgerter Mischoxide, vgl. Abbildung 7-69.
- Experimente an geträgerten Monometalloxiden ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  geträgert auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat) geben Hinweise darauf, dass sich die auf dem Träger ausbildenden, oxidischen Strukturen Mischoxidcharakter besitzen. Die in diesem Zusammenhang erhaltenen Ergebnisse der Benzoloxidation an geträgerten Monometalloxiden ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ) weichen deutlich von den Resultaten geträgerter Mischoxide ab. Innerhalb der untersuchten Oxide zeigt geträgertes Vanadiumoxid die höchste Aktivität und Selektivität, die anderen monometallischen Trägerkatalysatoren sind nahezu inaktiv.

---

## 7.7 Katalytische Performance hydrothermal präparierter Mo/V/W-Mischoxide

Die Hydrothermalsynthese ist neben der Sprühtrocknung eine alternative Methode zur Herstellung modifizierter Mischoxidkatalysatoren der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ . Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren sollten aufgrund einer erhöhten spezifischen Oberfläche ( $S_{\text{BET}} = 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) eine verbesserte Performance aufweisen (vgl. Abschnitt 5.2.4). Bereits durchgeführte Vorversuche an der TG/DTA-Apparatur zum Potential hydrothermaler Mischoxide stützen diese These. Im Vergleich zu der sprühgetrockneten Referenz zeigen hydrothermal präparierte Katalysatoren in TP-Reduktionen eine gesteigerte Aktivität. In dem untersuchten Temperaturbereich äußert sich dies u.a. in einem erhöhten Reduktionsgrad der herabgesetzten Temperatur des Sauerstoffausbaus, vgl. Abschnitt 7.3.4.

### 7.7.1 Katalytische Aktivität hydrothermal synthetisierter Mo/V/W-Mischoxide während der oxidativen Teerentfernung

Die Aktivität hydrothermaler Mischoxide wurde in Anlehnung an die Versuche zur Bestimmung der Performance sprühgetrockneter Katalysatoren im Strömungsrohrreaktor ermittelt. Eine einheitliche Vorgehensweise soll eine belastbare Vergleichbarkeit der Messergebnisse untereinander sicherstellen.

Die in Abbildung 7-72 (links) dargestellten Konzentrationsverläufe der Benzoloxidation an hydrothermalen Mischoxiden zeigen, dass die Reaktion bei etwa 290 °C einsetzt. Im weiteren Verlauf steigt der Umsatz weiter an und ab einer Temperatur von 470 °C wird Benzol vollständig oxidiert. Neben den Produkten der Totaloxidation wird ebenfalls die Bildung von MSA beobachtet. Bei etwa 390 °C durchläuft dieses Intermediat sein Ausbeutemaximum.

Die Umsatz- bzw. Selektivitätsverläufen bestätigen die zunächst rein qualitativen Beobachtungen, vgl. Abbildung 7-72 (rechts). Insbesondere der hohe Umsatz ( $U_{\text{Benzol}, 450^\circ\text{C}} > 90 \%$ ) und die deutliche MSA-Bildung bei niedrigen Temperaturen ( $S_{\text{MSA}, 400^\circ\text{C}} = 78 \%$ ) werden als Hinweise auf eine hohe Aktivität dieses Katalysatorsystems gewertet. Abgeleitet aus diesen Versuchsergebnissen kann festgehalten werden, dass sich hydrothermale Mischoxide insbesondere für als Katalysatoren für Partialoxidationen eignen.

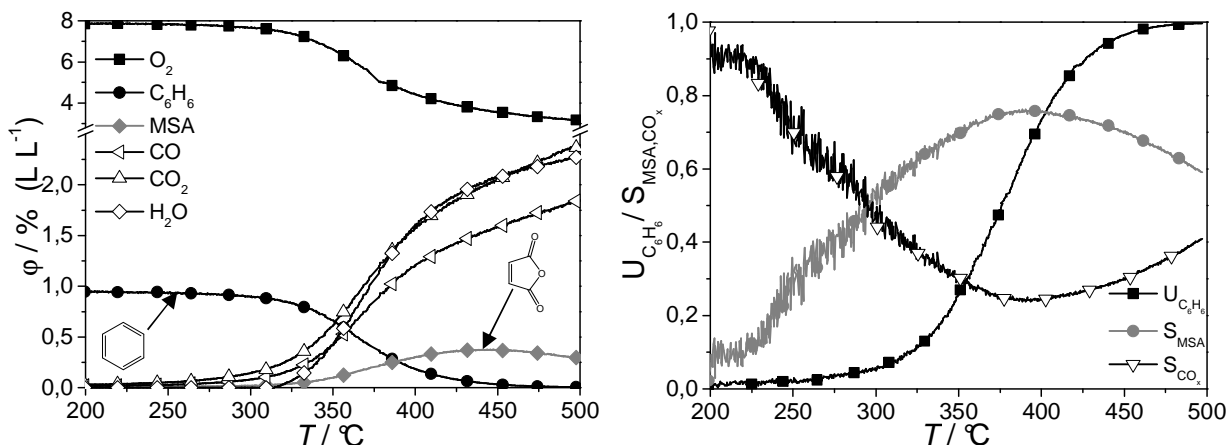


Abbildung 7-72: Konzentrationsverläufe sowie Umsatz und Selektivitäten der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an hydrothermal präparierten Mischoxiden, 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro.}}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ O}_2$ , 1 %  $[\text{L L}^{-1}] \text{ C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die in Abbildung 7-73 gezeigten Elementbilanzen der soeben diskutierten Reaktion weisen bezüglich der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Abweichungen von bis zu 8 % auf. Im Verlauf der Reaktion verschlechtern sich die C- und H-Bilanz stetig. Gleichzeitig nimmt die O-Bilanz ab 400 °C Werte von über 100 % an.

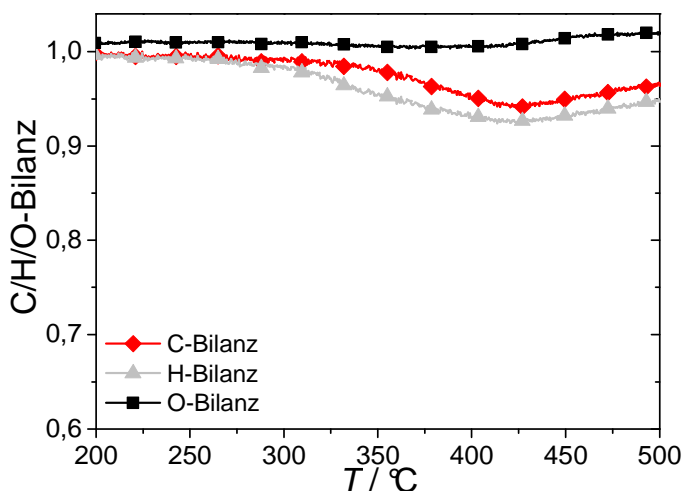


Abbildung 7-73: C/H/O-Bilanz der in Abbildung 7-72 gezeigten Reaktion.

Ursache für die Abweichungen im Temperaturbereich bis etwa 350 °C ist auf die Adsorption von Benzol an die Katalysatoroberfläche zurückzuführen, die bereits in vorherigen Messungen beobachtet wurde. Die Abweichungen im weiteren Verlauf werden durch eine ungenaue MSA-Kalibrierung verursacht. Da die gemessenen MSA-Konzentrationen außerhalb des Kalibrierbereichs liegen, sind Messfehler nicht auszuschließen. Eine erneute Kalibrierung im höheren Konzentrationsbereich ist jedoch aufgrund apparativer Restriktionen an dieser Testanlage nicht möglich. Hauptproblem stellt die Dosierung hochsiedender Komponenten dar, da einige

Anlagenteile, bspw. 4-Wege-Hähne und Dichtungen, den erforderlichen, hohen Temperaturen nicht Stand halten.

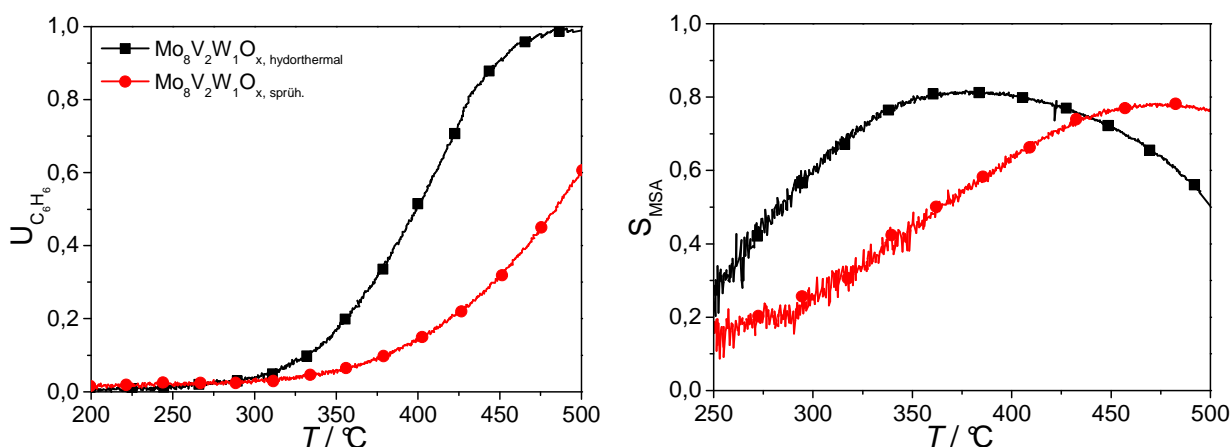


Abbildung 7-74: Vergleich von Umsatz und Selektivität bzgl. MSA während der TP-Reaktion von Benzol und Sauerstoff an hydrothermalen Mischoxiden mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Mischoxide gleicher Zusammensetzung unter den in Abbildung 7-72 genannten Reaktionsbedingungen.

Der Vergleich mit den Ergebnissen sprühgetrockneter Mischoxide verdeutlicht die verbesserte Performance hydrothermalen Katalysatoren, vgl. Abbildung 7-74.

Bei identischen Versuchsbedingungen weisen diese Systeme eine deutlich höhere Aktivität auf. Im Mittel ist in dem hier betrachteten Temperaturbereich der Umsatz um das 2,5-fache gesteigert. Die Selektivitäten bzgl. MSA indes sind lediglich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben.

Die Ursache für die beobachteten Aktivitätsunterschiede ist auf die spezifischen Oberflächen zurückzuführen. Die Gegenüberstellung in Tabelle 7-21 zeigt, dass hydrothermale Mischoxide eine fünffach höhere BET-Oberfläche als sprühgetrocknete Katalysatoren besitzen.

Tabelle 7-21: Vergleich der BET-Oberflächen sprühgetrockneter bzw. hydrothermal synthetisierter Katalysatoren der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

Katalysator	BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh.}}$ 200 mg	8
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro.}}$ 200 mg	40
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro.}}$ 40 mg	8

Um den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Aktivität zu verdeutlichen, wurde die Einwaage des hydrothermalen Mischoxids derart variiert, dass die zu Verfügung stehende Oberfläche mit der des sprühgetrockneten Katalysators übereinstimmt. Die Einwaage des hydrothermalen Systems wurde infolgedessen auf 40 mg reduziert, vgl. Tabelle 7-21. Die

Ergebnisse der TP-Reaktionen zeigen, dass sich bei gleicher Oberfläche die Umsatz- und Selektivitätsverläufe angleichen, vgl. Abbildung 7-75.

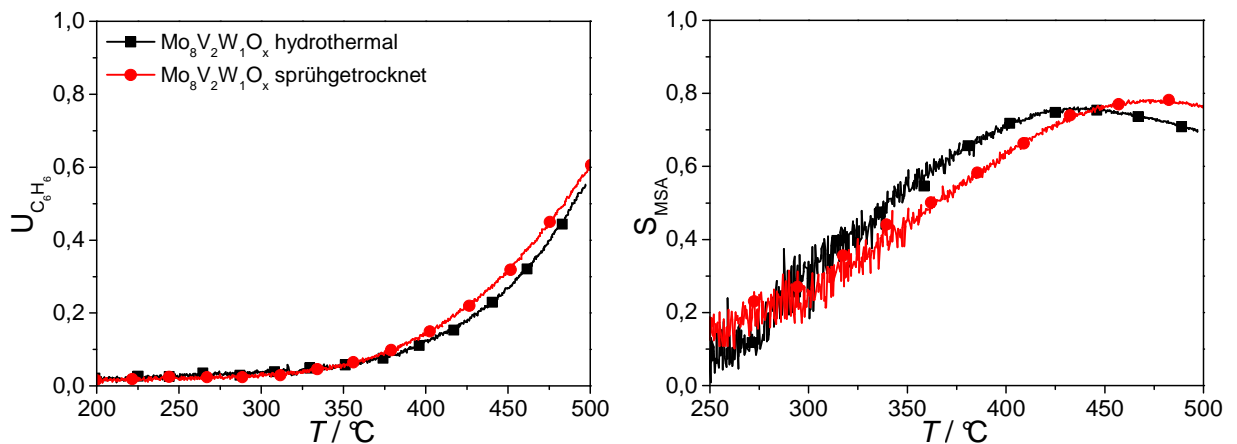


Abbildung 7-75: Quantifizierung des Oberflächeneffekts von Mo/V/V-Mischoxiden (sprühgetrocknete vs. hydrothermal synthetisierte Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ ) im Bereich der oxidativen Teerentfernung,  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{O}_2$ , 1 % [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Dieses Resultat lässt darauf schließen, dass allein die spezifischen Oberflächen und nicht unterschiedliche Oberflächengruppen für die Aktivität sprühgetrockneten und hydrothormaler Mischoxiden verantwortlich sind.

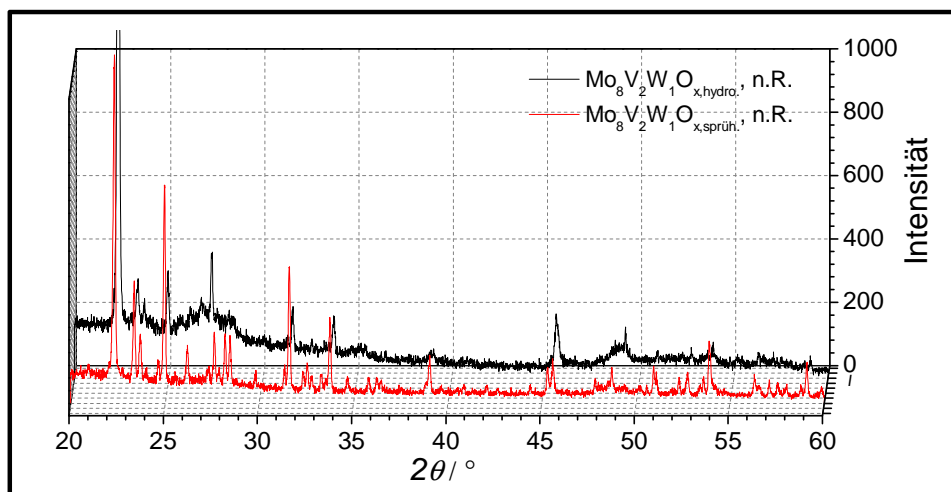


Abbildung 7-76: Gegenüberstellung der XRD-Spektren ausgebauter Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  (hydrothermal vs. sprühgetrocknet).

Der Vergleich der XRD-Spektren dieser Katalysatoren belegt diese These, vgl. Abbildung 7-76. Die unmittelbare Gegenüberstellung verdeutlicht strukturelle Ähnlichkeiten eingefahrener Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ . Im eingefahrenen Zustand unterscheiden sich die Strukturen des sprühgetrockneten und des hydrothermal synthetisierten Mischoxid-

katalysators nur in geringem Maße und begründen dadurch das beobachtete Reaktionsverhalten.

Die Verwendbarkeit hydrothermaler Mischoxide wird durch Tests zur Desaktivierung zusätzlich überprüft. Sowohl in Untersuchungen zur Validierung der thermischen Beständigkeit (vgl. Abbildung 7-77, oben) als auch in Langzeitmessungen bei 475 °C (vgl. Abbildung 7-77, unten) weisen hydrothermale Katalysatoren eine hohe thermische Stabilität auf.

Restrukturierungsvorgänge während des Einfahrvorgangs erklären ebenfalls die in Stresstests detektierten Aktivitätsabnahmen. Im weiteren Reaktionsverlauf bleibt die Performance allerdings konstant, wie die Auswertung der Versuchsergebnisse in der folgenden Abbildung bestätigt.

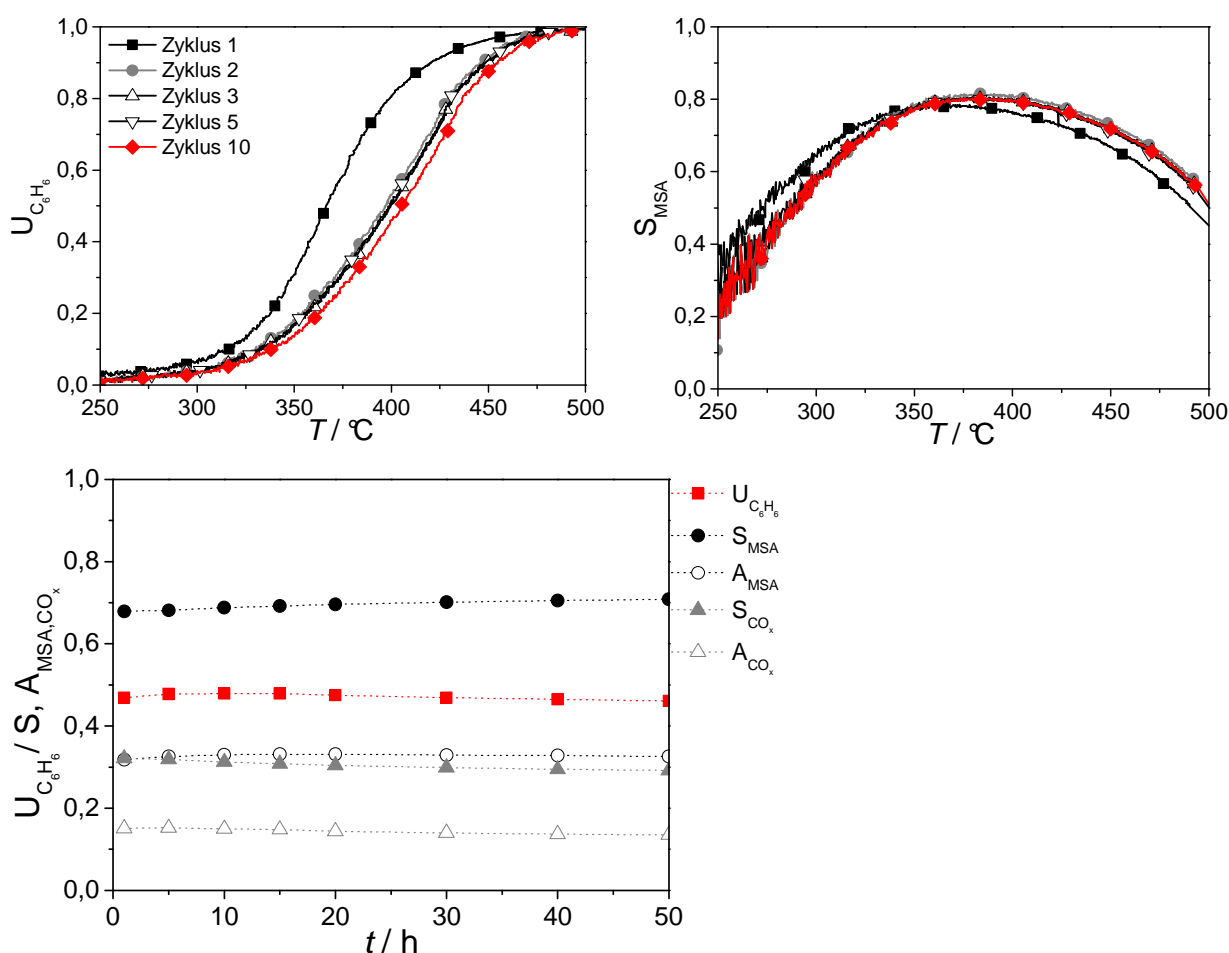


Abbildung 7-77: Bestimmung der Stabilität hydrothermaler Mo/V/W-Katalysatoren in Stresstests (oben) und stationären Langzeitmessungen bei 475 °C (unten), 200 mg  $Mo_8V_2W_1O_x$ ,  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 1 %  $[L L^{-1}] C_6H_6$ , 7,5 %  $[L L^{-1}] O_2$  in Argon, Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Die Versuche an hydrothermalen Mischoxiden zeigen daher, dass sich dieses Katalysatorsystem aufgrund der hohen Aktivität für katalytische Selektivoxidationen eignet. Für die Anwendung im Bereich der oxidativen Teerentfernung sind hydrothermale Katalysatoren gegenwärtig dennoch nur bedingt einsetzbar. Die hohen MSA-Selektivitäten verhindern zum jetzigen Zeitpunkt den Einsatz im Bereich der Synthesegasreinigung.

Anknüpfend an bisherige Ergebnisse zur vollständigen Teerentfernung an modifizierten, sprühgetrockneten Mischoxide ist die Zumischung von basischen Komponenten in Form einer separaten Schüttung eine erfolgversprechende Strategie die Vorteile hydrothermalen Katalysatoren zu nutzen und gleichzeitig die Teermodellkomponente Benzol vollständig zu oxidieren.

Die in Abbildung 7-78 dargestellte Versuchsauswertung zeigt, dass durch eine Schüttung hydrothermalen Mischoxide und MgO die MSA-Ausbeuten deutlich gesenkt werden können. Bei einer Zumischung von 0,75 mmol MgO, bezogen auf eine Mischoxideinwaage von 200 mg, reduziert sich die MSA-Bildung in dem hier betrachteten Temperaturbereich um bis zu 50 %.

Wie anhand von Versuchen an sprühgetrockneten Katalysatoren bereits gezeigt werden konnte, sollte es im nächsten Schritt möglich sein die Performance in Hinblick auf die Totaloxidation durch gezielte Variation der Einwaagen der Einzelkomponenten weiter zu optimieren, vgl. Abbildung 7-57. Eine Schüttung von hydrothermalen Mischoxiden und Base, speziell MgO, ist daher eine geeignete Verfahrensvariante um Teer in Synthesegasatmosphäre vollständig zu entfernen.

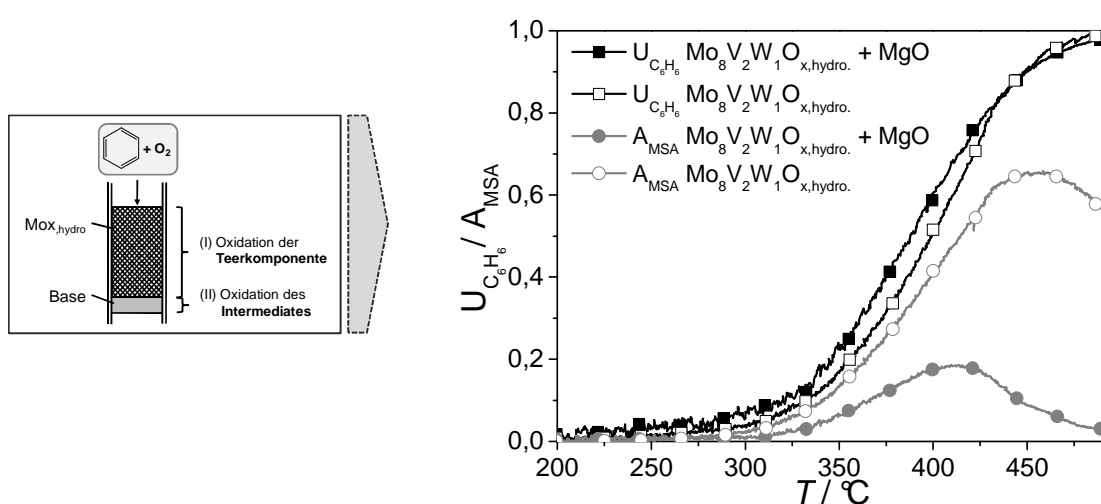


Abbildung 7-78: Einfluss der Basenzumischung auf den Reaktionsverlauf der oxidativen Teerentfernung an hydrothermalen Mischoxiden in Form einer getrennten Schüttung, Einwaage: 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>x,hydro</sub> + 0,75 mmol MgO,  $\dot{V}_{ges.} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 7,5 % [L L<sup>-1</sup>] O<sub>2</sub>, 1 % [L L<sup>-1</sup>] C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Argon, Heizrate: 10 K min<sup>-1</sup>.



### 7.7.2 Zusammenfassung

Die hydrothermale Präparation von Mo/V/W-Mischoxiden führt im Vergleich zur Sprühtrocknungssynthese zu aktiveren Katalysatoren. Im Temperaturbereich bis 500 °C ist es möglich die Teermodellkomponente Benzol vollständig zu oxidieren. Aufgrund der gleichzeitig hohen Selektivitäten zu MSA ( $S_{\text{MSA},400^\circ\text{C}} = 78\%$ ) eignet sich dieses Katalysatorsystem insbesondere für den Einsatz in Partialoxidationen. Für die vollständige Entfernung von Teer sind auf hydrothermale Weise synthetisierte Mischoxide ohne weitere Modifikationen nicht geeignet.

Ein weiterer Nachteil hydrothermal synthetisierter Katalysatoren, welcher in Verbindung mit der hohen Aktivität dieser Substanzklasse steht, ist, dass auch die Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> in stärkerem Maße oxidiert werden ( $U_{500^\circ\text{C}} \text{H}_2 \approx 5\%$ ), vgl. Abschnitt 7.3.

Durch die Modifikation mit MgO, vgl. Abbildung 7-78, gelingt es jedoch die katalytische Performance hinsichtlich der Teereoxidation gezielt zu verbessern und die Totaloxidation zu begünstigen. Diese Verfahrensvariante führt zu einer vollständigen Entfernung der Teermodellsubstanz.

Abbildung 7-79 fasst die Resultate der Benzoloxidation bei stationären Bedingungen an basisch modifizierten, hydrothermalen Mischoxiden zusammen. Um die Beeinflussung der Synthesegaszusammensetzung durch gleichzeitige Oxidation der Wertkomponenten CO/H<sub>2</sub> zu vermeiden, ist der Temperaturbereich der katalytischen Teerentfernung limitiert. Die Reaktionstemperatur sollte demnach einen Wert von 480 °C nicht überschreiten. In diesem Bereich liegen die CO/H<sub>2</sub>-Umsätze deutlich unter dem vorgegebenen Grenzwert von 5 %.

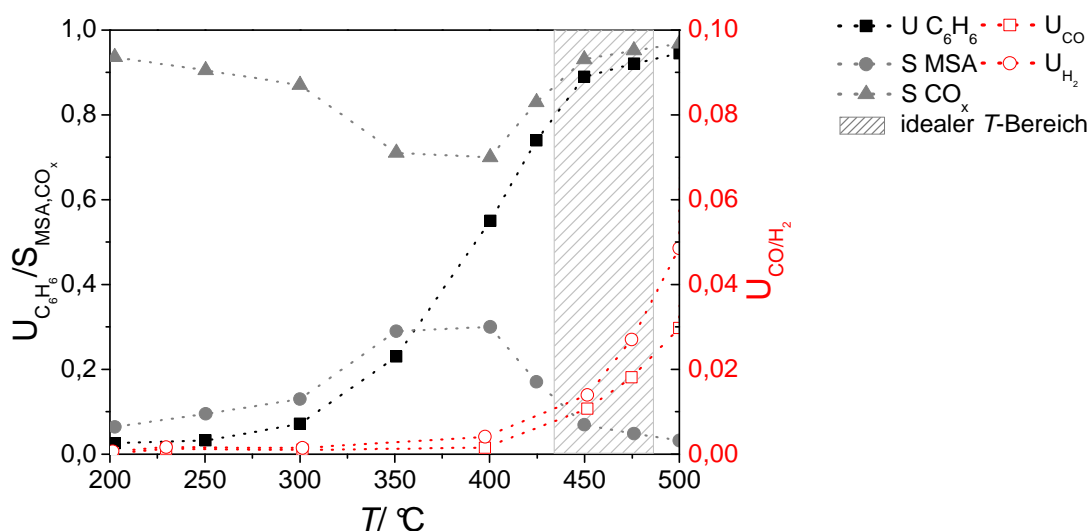


Abbildung 7-79: Gegenüberstellung des Umsatzes der CO/H<sub>2</sub>- bzw. der Benzol-Oxidation sowie der entsprechenden Selektivitäten an einer getrennten Schüttung von hydrothermal synthetisierten Mischoxiden und Base bei stationärer Reaktionsführung. Einwaage: 200 mg Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1,5</sub>O<sub>x,hydro</sub> + 0,75 mmol MgO (vgl. Abbildung 7-17 bzw. Abbildung 7-78).

Untersuchungen an hydrothermalen Mischoxiden führen im Hinblick auf die vollständige Entfernung von Teer in Synthesegas zu erfolgversprechenden Ergebnissen. In graphischer Form sind die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse in dem in Abbildung 7-80 gezeigten Schaubild zusammengefasst.

- Hydrothermale Mischoxide sind besonders aktive katalytische Systeme, die im Temperaturbereich bis 500 °C die Teerkomponente Benzol vollständig oxidieren. Allerdings ist wie auch bei der sprühgetrockneten Mischoxiden MSA das Hauptprodukt der oxidativen Umsetzung, vgl. Abbildung 7-72.
- Die signifikanten Aktivitätsunterschiede zwischen sprühgetrockneten und hydrothermalen Mischoxiden sind auf Oberflächeneffekte zurückzuführen. Bei gleicher zur Verfügung stehender Oberfläche unterscheidet sich die katalytische Performance dieser Systeme nicht, vgl. Abbildung 7-75.
- Die Sprühtrocknungssynthese und die Präparation unter hydrothermalen Bedingungen führt zu Katalysatoren mit ähnlichen strukturellen Eigenschaften, vgl. Abbildung 7-76. XRD-Spektren ausgebauter Katalysatoren weisen ähnliche Reflexe auf. Ein veränderter Reaktionsmechanismus sowie ein verändertes Produktspektrum ist basierend auf diesen Ergebnissen auszuschließen. Diese Beobachtung stützt daher das Ergebnis der Performancetests.

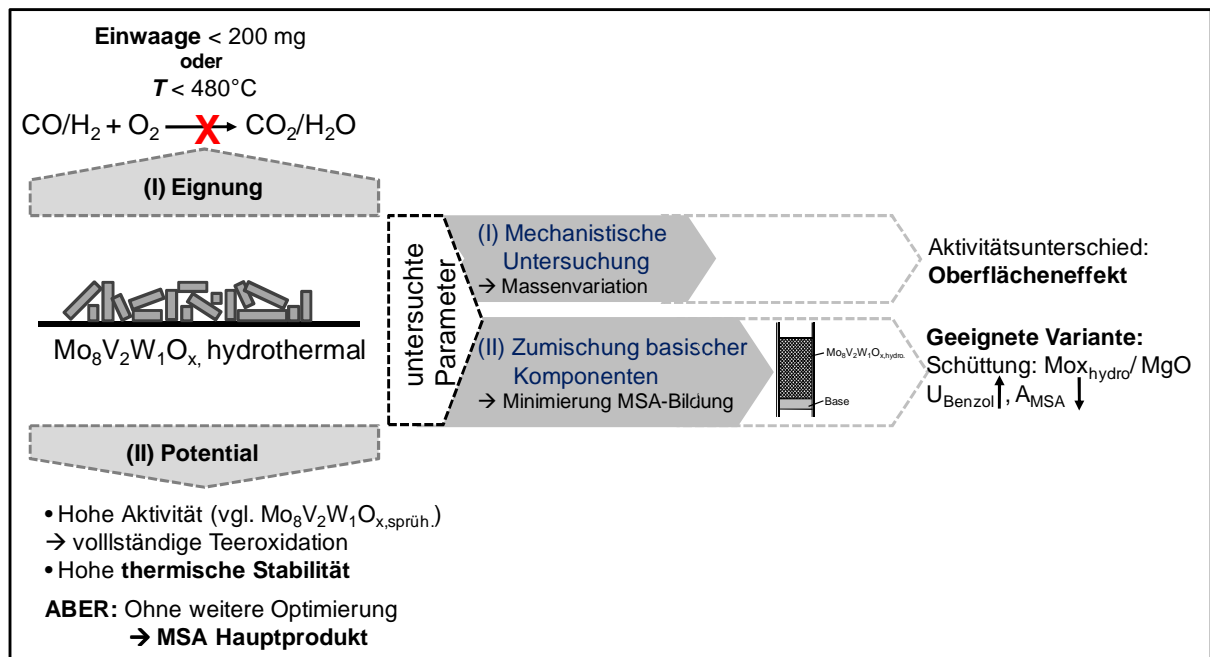


Abbildung 7-80: Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen zur Teeroxidation an hydrothermal synthetisierten Mo/V/W-Katalysatoren.

- Abgeleitet von den Ergebnissen der Basenmodifikation aus Abschnitt 7.5, ist eine getrennte Schüttung von hydrothermalen Mischoxiden und MgO eine Verfahrensvariante, die in Bezug auf die Totaloxidation zu einer Verbesserung der katalytischen Performance führt. Die Teermodellkomponente wird vollständig entfernt, ohne dass dabei die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> in verstärktem Maße oxidiert werden.

## 7.8 Bestimmung der Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Benzol

Eine Möglichkeit die Aktivitätsunterschiede modifizierter Mischoxide zu quantifizieren, ist die Berechnung der Aktivierungsenergien basierend auf den Messergebnissen stationärer Experimente zur Benzoloxidation. Gemäß der Ermittlung der Aktivierungsenergien der oxidativen Umsetzung der Synthesegaskomponente Wasserstoff an modifizierten Mischoxidkatalysatoren (vgl. Abschnitt 7.3.5) wird zur Abschätzung der Aktivitäten der heterogen katalysierten Oxidation von Benzol ein formalkinetischer Ansatz einer Reaktion erster Ordnung vorausgesetzt:

$$r = k \cdot c_{Benzol}. \quad (\text{Gl. 7-17})$$

Durch Einsetzen in die Stoffmengenbilanzgleichung (Gl. 7-2) und nach Einführung der Verweilzeit resultiert daraus folgender Ausdruck:

$$0 = -\frac{dc_{Benzol}}{d\tau} - k \cdot c_{Benzol}. \quad (\text{Gl. 7-18})$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt mittels Trennung der Variablen und führt zu:

$$\int_{c_{Benzol,ein}}^{c_{Benzol}} \frac{dc_{Benzol}}{c_{Benzol}} = -k \int_0^\tau d\tau. \quad (\text{Gl. 7-19})$$

Durch anschließende Integration berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante k zu:

$$k = \frac{1}{\tau} (\ln c_{Benzol,ein} - \ln c_{Benzol}). \quad (\text{Gl. 7-20})$$

Die graphische Bestimmung der Aktivierungsenergie basiert auf dem Arrhenius-Ansatz:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0.$$

Abbildung 7-81 zeigt das Ergebnis der Arrhenius-Auftragung. Grundlage bilden die Abschnitt 7.3 ermittelten Benzol-Umsätzen bei stationärer Reaktionsführung und einer Katalysatoreinwaage von 200 mg.

Die Auftragungen weisen für die hier untersuchten Katalysatorsysteme erneut sehr gute Übereinstimmungen mit den erwarteten, linearen Verläufen auf. Die Annahme einer Reaktion erster Ordnung für die Oxidation der Teermodellkomponente ist infolgedessen valide.

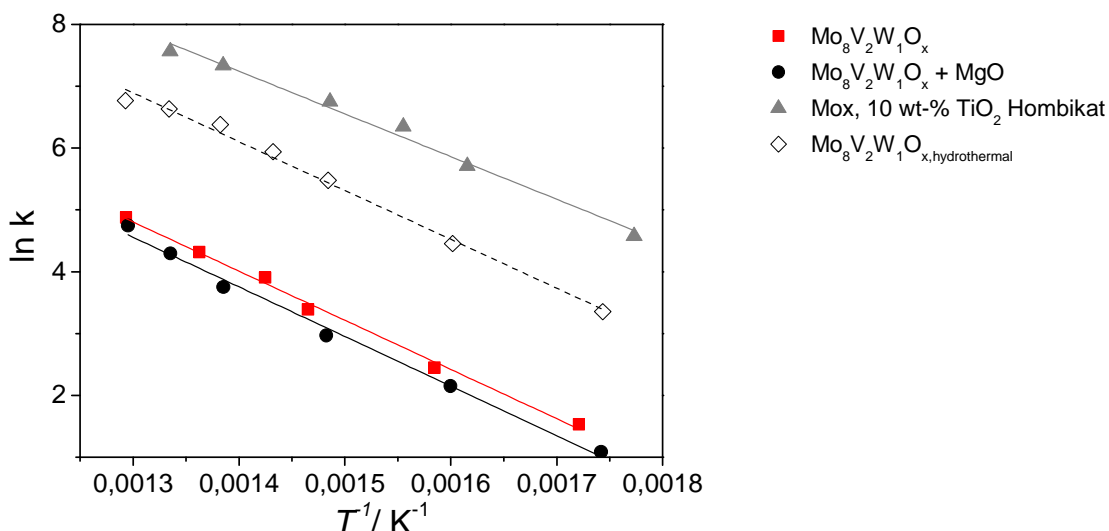


Abbildung 7-81: Arrhenius-Diagramm der katalytischen Oxidation von Benzol an modifizierten Mo/V/W-Mischoxiden, basierend auf den in Abschnitt 7-4 bis 7.7 diskutierten stationären Messungen.

Aus den linearen Regressionen der Kurvenverläufe aus Abbildung 7-81 resultieren die in Tabelle 7-22 zusammengefassten Geradengleichung.

Tabelle 7-22: Geradengleichung der linearen Fitfunktionen aus Abbildung 7-81.

	Geradengleichung	R <sup>2</sup>
$Mo_8V_2W_1O_x$	$y = -7959x + 15,15$	0,995
$Mo_8V_2W_1O_x + MgO$	$y = -8188x + 15,02$	0,993
Mox, 10 % $TiO_2$ Hombikat	$y = -6908x + 16,91$	0,991
$Mo_8V_2W_1O_{x,hydro}$	$y = -7457x + 16,55$	0,983

Die anhand der Geradengleichungen berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7-23: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation von Benzol an Mo/V/W-Mischoxiden.

Katalysator	$k_0$ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{a,\text{Benzol}}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$U_{\text{Benzol},450^\circ\text{C}}$ / %	$E_{a,\text{H}_2}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	$4,15 \cdot 10^7$	66,1	20,3	71,9
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$	$3,28 \cdot 10^7$	68,1	18,1	77,6
$\text{Mo}_x$ , 10 % $\text{TiO}_2$ Hombikat	$2,20 \cdot 10^8$	57,4	97,0	99,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$	$1,54 \cdot 10^8$	61,96	86,1	70,3

Diese Ergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit folgendermaßen interpretiert:

- Die Gegenüberstellung von Aktivierungsenergien und Benzolumsätzen bei 450 °C verdeutlicht den Zusammenhang dieser beiden Größen, vgl. Abschnitt 7.3.5. Katalysatoren mit hohen Aktivierungsenergien weisen infolgedessen während der oxidativen Umsetzung niedrige Benzolumsätze auf. Die Aktivierungsenergie ist daher eine geeignete Größe um die Aktivität modifizierter Mo/V/W-Katalysatoren abzuschätzen.
- Der präexponentielle Faktor korreliert ebenfalls mit der Aktivierungsenergie bzw. den Benzolumsätzen. Mischoxide mit einem hohen Stoßfaktor, bspw. geträgerte bzw. hydrothermal synthetisierte Mischoxide, setzen die Teermodellkomponente vermehrt um. Aus kinetischer Sicht korreliert diese Beobachtung mit den Grundlagen der Stoßtheorie und ist somit valide.
- In der Gegenüberstellung mit den Aktivierungsenergien der  $\text{H}_2$ -Oxidation fällt auf, dass Mischoxide, die hinsichtlich der oxidativen Umsetzung von Benzol einen niedrigen Wert aufweisen, die Synthesegaskomponenten nur geringfügig umsetzen. Die Aktivierungsenergien sind in diesem Fällen entsprechend gering.

Im Hinblick auf den Einsatz dieser Systeme als Oxidationskatalysatoren im Bereich der Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre entspricht dieses Verhalten den generellen Erwartungen. Prinzipiell eignen sich diese Katalysatoren für den Einsatz in der Synthesegasaufreinigung.

Da das Ziel dieser Arbeit darin besteht den sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxiddkatalysator hinsichtlich seiner katalytischen Performance während der oxidativen Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre zu verbessern, sind die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Aktivierungsenergien geeignete Größen um diese Verbesserung zu quantifizieren. Da ein geeigneter Katalysator die Teermodellkomponente möglichst vollständig oxidieren soll, ohne dabei die Synthesegasbestandteile umzusetzen, ist das Verhältnis der Aktivierungsenergien

dieser beiden Reaktionen eine geeignete Größe um eine Performanceoptimierung, ausgelöst durch die Katalysatormodifikationen, aufzuweisen. Die entsprechenden Größen sind in der folgenden Tabelle dokumentiert, vgl. Tabelle 7-24.

Tabelle 7-24: Verhältnisse der Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation von Wasserstoff und Benzol an Mo/V/W-Mischoxiden.

Katalysator	$E_{a,H_2}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a,Benzol}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a,H_2}/E_{a,Benzol}/$ $\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$	71,9	66,1	1,09
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$	77,6	68,1	1,14
Mox, 10 % $\text{TiO}_2$ Hombikat	99,2	57,4	1,72
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$	70,3	61,96	1,13

Die Auswertung zeigt, dass insbesondere auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerte Katalysator die an Teerentfernungskatalysatoren gestellten Anforderungen erfüllen und im Vergleich zu dem sprühgetrockneten Mischoxid eine verbesserte Performance aufweisen. Im Vergleich zu dem Referenzkatalysator deutet das Verhältnis der Aktivierungsenergien darauf hin, dass dieses Katalysatorsystem die Synthesegaskomponente in geringerem Maße oxidiert und gleichzeitig die oxidative Umsetzung der Teerkomponenten begünstigt wird.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verbesserung der Performance sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide als Katalysatoren für die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre.

In vorangegangenen Arbeiten konnte anhand der Modellkomponente Naphthalin gezeigt werden, dass sich Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  prinzipiell für die katalytische Entfernung von Teer eignen. Sie verhalten sich nahezu inert gegenüber  $\text{CO}/\text{H}_2$  und weisen hohe Aktivitäten gegenüber der Teermodellkomponente Naphthalin auf. Allerdings erfolgt die Teerentfernung unvollständig. Intermediäre Oxygenate (PSA und MSA) bilden die Hauptprodukte der oxidativen Umsetzung. Zudem zeigen sprühgetrocknete Katalysatoren eine unzureichende Aktivität und auch bzgl. des repräsentativen Charakters von Naphthalin als Teermodellsubstanz sind keine belastbaren Erkenntnisse vorhanden. An den bisherigen Kenntnisstand anknüpfend wurde daher im Rahmen dieser Arbeit die in der folgenden Abbildung gezeigte Versuchsstrategie entwickelt, vgl. Abbildung 8-1. Ziel dieser Vorgehensweise war es, einen Katalysator zu entwickeln, der Teer in Synthesegasatmosphäre vollständig, d.h. ohne die Bildung von Nebenprodukten, zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umsetzt.

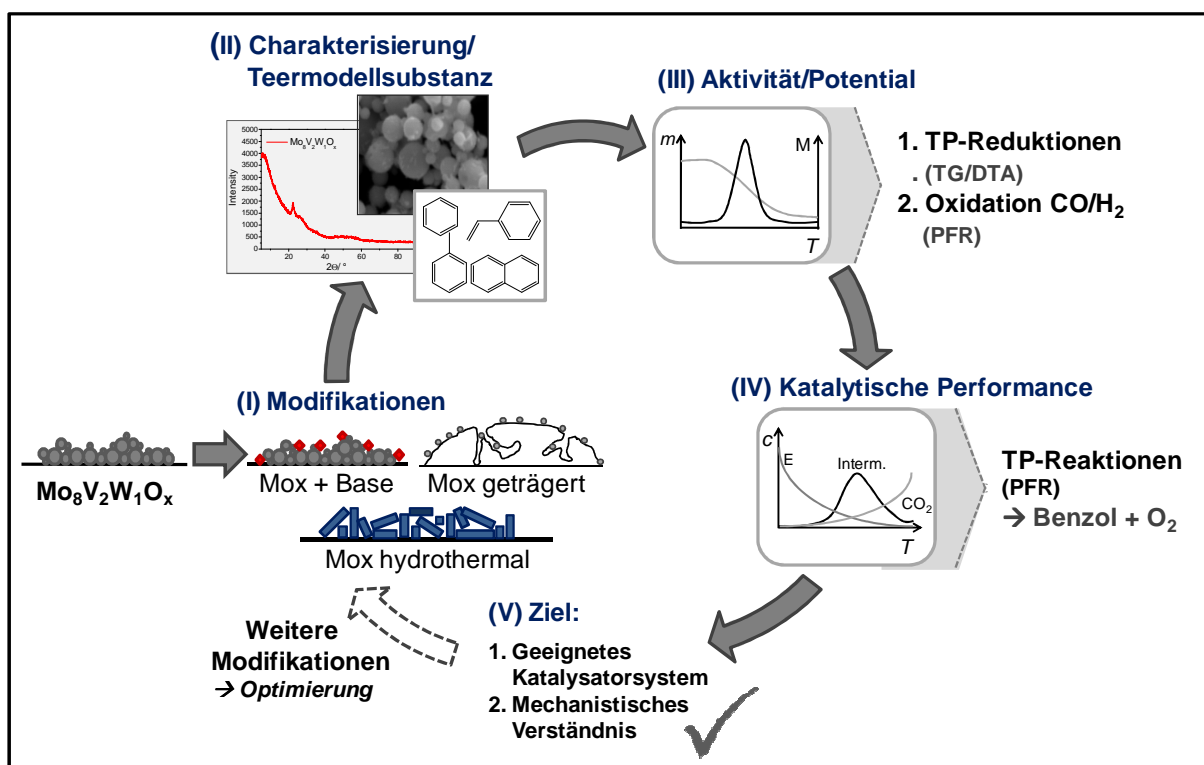


Abbildung 8-1: Schema der Strategie zur Entwicklung modifizierter Mo/V/W-Mischoxide als Katalysatoren für die katalytisch oxidative Teerentfernung in  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Atmosphäre.

---

### zu (I): Katalysatoroptimierung

Ausgehend von dem sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxid wurde das Katalysatorsystem auf verschiedene Arten modifiziert mit dem Ziel die katalytische Performance hinsichtlich der Totaloxidation zu verbessern. Die im Rahmen dieser Arbeit umgesetzten Strategien sind:

- die Verbesserung der Wechselwirkung zwischen Reaktant und Katalysatoroberfläche durch das **Zumischen von Basen**
- das Aufbringen auf oxidische **Trägermaterialien** via incipient-wetness Imprägnierung
- die **hydrothermale Präparation** in einem Autoklaven

### zu (II): Charakterisierung und Modellkomponente

Im Rahmen der Katalysatorcharakterisierung (XRD-, BET-, REM, ICP-OES-Messungen) wurden die morphologischen und strukturellen Eigenschaften modifizierter Mischoxidkatalysatoren bestimmt. Parallel dazu wurde die Eignung häufig verwendeter Teermodellsubstanzen (Benzol, Phenol, Toluol, Naphthalin) evaluiert und eine repräsentative Teermodellsubstanz ermittelt.

### zu (III): Generelle Eignung

Die Eignung modifizierter Mischoxide wurde auf zwei unterschiedliche Weisen untersucht:

- Thermische Analysen an der TG/DTA-Apparatur geben Auskunft über das Potential modifizierter Mo/V/W-Mischoxide. Der durch die Synthesegasbestandteile sowie die Teermodellkomponente Benzol ausgelöste, reduktive Sauerstoffabbau kann dabei als Maß für die katalytische Aktivität angesehen werden.
- In TP-Reaktionen und stationären Messungen wurde die Oxidation der Synthesegasbestandteile in der Kinetikapparatur quantitativ untersucht.

### zu (IV): Katalytische Performance und mechanistisches Verständnis

Die Eignung modifizierter Mischoxide wurde in transienten sowie stationären Versuchen im Strömungsrohrreaktor ermittelt. Ziel dieser Analysen war es ein geeignetes Katalysatorsystem zu identifizieren, das die Teermodellkomponente vollständig in Synthesegasatmosphäre entfernt. Zudem sollte eine geeignete Versuchsstrategie zur Klärung mechanistischer Fragestellungen entwickelt werden.



---

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen zu den Punkten Morphologie, Potential und katalytische Aktivität modifizierter Mo/V/W-Katalysatoren führten zu folgenden Erkenntnissen:

### Teermodellsubstanzen

- Bezugnehmend auf den repräsentativen Charakter ausgewählter Teermodellsubstanzen (Benzol, Phenol, Toluol, Naphthalin) konnte gezeigt werden, dass Benzol der unreaktivste Vertreter in der Reihe der untersuchten Teerkomponenten ist.

In TP-Reaktionen an sprühgetrockneten Mischoxiden im Temperaturbereich bis 500 °C weist diese Modellkomponente die geringsten Umsätze auf ( $U_{\text{Benzol}, 500^\circ\text{C}} < 17 \%$ ), sodass sein Aktivitätsverhalten als Benchmark verwendet werden kann. Die katalytische Oxidation anderer Teermodellkomponenten sollte im Vergleich zu Benzol deutlich erleichtert sein. Benzol besitzt somit Modellcharakter und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit als repräsentative Teermodellkomponente verwendet.

### Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>, sprühgetrocknet

- Sprühgetrocknete Mischoxide besitzen eine sphärische Gestalt, eine röntgenamorphe Struktur sowie eine geringe BET-Oberfläche ( $S_{\text{BET}} < 8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Im Rahmen von Einfahrtvorgängen führen Restrukturierungsprozesse zur Ausbildung kristalliner Phasen, die im XRD-Spektrum deutlich zu erkennen sind, vgl. Abbildung 5-10. Da sich die Struktur sprühgetrockneter Mischoxide im weiteren Reaktionsverlauf nicht verändert, wird diese Beobachtung dahingehend interpretiert, dass diese für die katalytische Oxidation von besonderer Relevanz sind.

- Untersuchungen an der TG/DTA-Apparatur haben gezeigt, dass sprühgetrocknete Mischoxide die an Teeroxidationskatalysatoren gestellten Primäranforderungen erfüllen. Sie werden durch die Teermodellsubstanz in deutlich stärkerem Maße reduziert als durch die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub>, vgl. Abbildung 7-5.
- Der Vergleich mit den Ergebnissen transienter Messungen in der Kinetikappartur belegt, dass der Reduktionsgrad eine geeignete Größe ist, um messbare Stoffeigenschaften mit Aktivitäten zu korrelieren. Es konnte zudem gezeigt werden, dass im Bereich bis 500 °C an sprühgetrockneten Katalysatoren die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> nur in geringem Umfang umgesetzt werden ( $U_{\text{Synthesegas}} < 5 \%$ ), vgl. Abbildung 7-6.
- Im Rahmen kinetischer Untersuchungen im Strömungsrohrreaktor ( $T < 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) werden an sprühgetrockneten Mischoxiden MSA-Selektiväten von bis zu 80 % und

---

Umsätze von etwa 45 % erzielt. Diese Katalysatoren besitzen folglich eine mäßige Aktivität, vgl. Abbildung 7-19. In Langzeitexperimenten weisen diese Systeme jedoch eine zufriedenstellende Stabilität auf, vgl. Abbildung 7-27. Sprühgetrocknete Mischoxide sind somit prinzipiell für die Teerentfernung geeignet. In Hinblick auf eine vollständige Teerentfernung müssen sie jedoch gezielt optimiert werden mit dem Ziel die Aktivität zu erhöhen und die Selektivität zu MSA zu senken.

#### **Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub> + Base**

- Durch die mechanische Mischung mit Basen, wie z. B. MgO, CaO oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verändert sich die Morphologie modifizierter Mischoxide nicht. Der basische Katalysator ist weiterhin röntgenamorph und von sphärischer Gestalt. Die Anwesenheit von basischen Komponenten auf der Katalysatoroberfläche wird durch EDX-Messungen belegt, vgl. Abbildung 5-13.

XRD-Spektren von Ausbauproben basisch modifizierter Katalysatoren zeigen, dass diese die gleichen kristallinen Phasen aufweisen wie die sprühgetrocknete Referenz, vgl. Abbildung 5-16. Strukturelle Änderungen, die durch die Bildung neuer Phasen auf tribochemischen Weg auftreten können, werden nicht beobachtet. Dies schließt ein verändertes Reaktionsverhalten basischer Mischoxide aus.

- In TP-Reduktionen in der TG/DTA-Anlage zeigen basisch modifizierte Mischoxide eine verminderte Aktivität. In der Gegenüberstellung mit dem sprühgetrockneten Referenzsystem äußert sich dies sowohl in einer höheren On-Set-Temperatur der Reduktion ( $T_{\text{Red,Benzol}}$ : 255 °C → 295 °C) als auch in einem geringeren Reduktionsgrad bei 500 °C ( $n_{\text{O}}/n_{\text{Oaus,Benzol}}$ : 3,2 % → 2,5 %). Die grundsätzlich höhere Aktivität gegenüber der Teermodellsubstanz bleibt dennoch bestehen, vgl. Abbildung 7-8.

Qualitative Untersuchungen im PFR bestätigen die Beobachtungen der thermischen Analysen. Im Vergleich zu sprühgetrockneten Katalysatoren werden die Synthesegas-komponenten CO/H<sub>2</sub> in Anwesenheit basisch modifizierter Mischoxide weniger stark oxidiert, vgl. Abbildung 7-9. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtungen ist die Verringerung der spezifischen Oberfläche durch die mechanische Mischung mit Basen. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen an MgO-haltigen Katalysatoren. Da Magnesiumoxid nachweislich die CO-Oxidation begünstigt, werden an diesen Systemen erhöhte CO-Umsätze erzielt. Im Temperaturbereich bis 500 °C überschreiten diese den vorgegebenen Grenzwert von 5 %.

- In transienten und stationären Untersuchungen zur Benzoloxidation in der Kinetik-apparatur konnte gezeigt werden, dass durch die mechanische Mischung mit Basen die

---

Wechselwirkung zwischen intermediären Oxygenaten (MSA) und der Katalysatoroberfläche intensiviert wird. Dies hat zur Folge, dass in Summe die Totaloxidation begünstigt und die MSA-Bildung gemindert wird, Abbildung 7-35.

Gleichzeitig verringert sich durch die mechanische Mischung die zur Verfügung stehende Oberfläche und Aktivzentren am Mischoxid werden blockiert. Verglichen mit der sprühgetrockneten Referenz führt dies zu einer verringerten Aktivität.

- Der Vergleich der Performance unterschiedlicher Basenzumischungen (MgO, CaO, BaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>) hat gezeigt, dass hinsichtlich der oxidativen Umsetzung der Teermodellkomponente Benzol, die Zumischung von Magnesiumoxid zu den besten Ergebnissen führt. Bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C sinken unter stationären Bedingungen die Selektivitäten bzgl. MSA von knapp 80 auf etwa 37 %, vgl. Abbildung 7-38.
- Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Intermediat und Katalysatoroberfläche und somit auch die MSA-Bildung wird durch die Basizität beeinflusst. Zu starke Adsorption der Reaktanten führt zu einer raschen Katalysatordeaktivierung, ausgelöst durch Verkokung. Nach oxidativer Regeneration (5 % O<sub>2</sub>,  $T_{\text{stat.}} = 475\text{ °C}$ ) weist dieser Katalysator erneut seine anfängliche Aktivität auf, vgl. Abbildung 7-43.
- Die getrennte Schüttung von Mischoxid und Base (speziell MgO) ist aus verfahrenstechnischer Sicht eine erfolgsversprechende Möglichkeit Teer vollständig zu oxidieren. Im Rahmen mechanistischer Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Teermodellsubstanz zunächst an dem Mischoxid oxidiert wird. Die sich dabei bildenden, intermediären Oxygenate werden in einem darauffolgenden Schritt an der Base adsorbiert und in Anwesenheit von Gasphasensauerstoff total oxidiert, vgl. Abbildung 7-50. Synergetische Effekte, die durch das mechanische Mischen der Aktivkomponenten auftreten können, werden nicht beobachtet. Vorteile dieser Kontaktanordnung sind zudem, dass Umsatzeinbussen, wie sie bei der mechanischen Mischung beider Aktivkomponenten beobachtet werden, vermieden und das Katalysatorsystem durch eine Variation der Einwaagen gezielt optimiert werden kann, vgl. Abbildung 7-57.

---

## Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>, geträgert

- Mittels Incipient-Wetness Imprägnierung gelingt es geträgerte Mischoxide mit hoher spezifischer Oberfläche zu synthetisieren. Die BET der im Rahmen dieser Arbeit präparierten, geträgerten Katalysatoren reichen von 8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> im Fall von auf TiO<sub>2</sub> (Rutil) geträgerten Mischoxiden bis 155 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bei Verwendung von SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial.

H-REM-Aufnahmen geträgerter Titandioxide zeigen zudem, dass sich auf der Trägersoberfläche nanoskalige Kristallite ausbilden, vgl. Abbildung 5-19. Daraus folgt, dass die Röntgendiffraktometrie sich nicht Analyseverfahren zur Strukturaufklärung geträgerter Mischoxide eignet. XRD-Messungen an diesen Systemen bestätigen diese Behauptung, vgl. Abbildung 5-18.

- In TP-Reduktionen wird an geträgerten Mischoxiden im Vergleich zu sprühtrockneten Katalysatoren ein deutlich höherer Reduktionsgrad erzielt, obwohl der zur Verfügung stehende Mischoxidsauerstoff durch die niedrige Beladung (10 wt-%) verringert ist. Eine besonders hohe Aktivität zeigen auf TiO<sub>2</sub> Hombikat bzw. Nano geträgerte Mischoxide, vgl. Abbildung 7-11 bzw. Abbildung 7-12.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der TP-Reduktion mit CO/H<sub>2</sub> zeigt, dass geträgerte Mischoxide gegenüber der Teermodellsubstanz Benzol die höchste Aktivität aufweisen. Geträgerte Systeme erfüllen daher die an Teeroxidationskatalysatoren gestellten Anforderungen.

Messungen im Strömungsrohrreaktor bestätigen die geringe Aktivität geträgerter Mischoxide im Bereich der CO/H<sub>2</sub>-Oxidation. Die Umsätze bei stationärer Reaktionsführung liegen in dem untersuchten Temperaturbereich unterhalb von 2,2 %, vgl. Abbildung 7-15.

- Im Rahmen der Oxidation der Teermodellkomponente Benzol in der Kinetikapparatur zeigen auf Titandioxid (Hombikat und Nano) geträgerte Mischoxide die beste Performance. Sie setzen Benzol bereits unterhalb von 400 °C vollständig um, weisen bei hohen Temperaturen verringerte MSA-Selektivitäten auf und sind zudem langzeitstabil, vgl. Abbildung 7-62.
- Die Beladung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Katalysatorperformance. Im Fall auf TiO<sub>2</sub> Hombikat geträgerter Katalysatoren wird bei einer 5 wt-%igen Beladungen die Monolagenkonzentration nicht überschritten. Die Titandioxid-Oberfläche ist in diesem Fall nicht vollständig belegt und die Totaloxidation ist daher

---

begünstigt. Um die Teermodellkomponenten Benzol vollständig zu oxidieren sind infogedessen niedrige Beladungen zu bevorzugen, vgl. Abbildung 7-63.

- Grund für die überdurchschnittliche Performance geträgerter Titandioxide ist auf die Wechselwirkung zwischen Träger und Metalloxid zurückzuführen. Deren Existenz konnte im Rahmen dieser Arbeit durch Referenzmessungen an mechanischen Mischungen beider Aktivkomponenten (Träger und Mischoxid) nachgewiesen werden konnte, vgl. Abbildung 7-69.

#### **Mo<sub>8</sub>V<sub>2</sub>W<sub>1</sub>O<sub>x</sub>, hydrothermal**

- Hydrothermale Mischoxide weisen im Gegensatz zu sprühgetrockneten Katalysatoren eine schwammartige Struktur auf. Dies erklärt ihre hohe spezifische Oberfläche. Im Vergleich zu sprühgetrockneten Systemen ist sie um das fünffach erhöht ( $S_{\text{BET}} = 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Der Vergleich der XRD-Spektren ausgebauter Katalysatorproben (sprühgetrocknete und hydrothermale Systeme) zeigt, dass eingefahrene Mischoxide bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung ähnliche Reflexe aufweisen. Unabhängig von der Präparation bilden sich durch Rekristallisationsprozesse während des Einfahrtvorgangs die gleichen, kristallinen Phasen aus, vgl. Abbildung 5-24. Daraus wird abgeleitet, dass sich aufgrund dieser strukturellen Ähnlichkeiten der Mechanismus der oxidativen Teerentfernung und demnach auch das Produktspektrum der oxidativen Umsetzung der Teermodellsubstanz Benzol nicht signifikant verändert.

- Thermische Analysen in der TG/DTA-Apparatur weisen auf die Eignung hydrothermalen Mischoxide im Bereich der oxidativen Teerentfernung hin. Durch die reduktive Behandlung mit Benzol wird der höchste Reduktionsgrad erreicht (vgl. CO/H<sub>2</sub>). Gleichzeitig ist Verhältnis von vorhandener zu ausgebauter Sauerstoffmenge im Vergleich zu sprühgetrockneten Systemen insgesamt erhöht, vgl. Abbildung 7-16. Bei gleicher Zusammensetzung sind hydrothermale Mischoxide folglich die aktiveren Katalysatoren.
- Die gesteigerte Aktivität führt dazu, dass die Synthesegaskomponenten (CO/H<sub>2</sub>) sowohl in transienten als auch in stationären Experimenten im Strömungsrohrreaktor verstärkt oxidiert werden. Bei 500 °C werden knapp 5 % des Wasserstoffs oxidativ umgesetzt, vgl. Abbildung 7-17. Die Verknüpfung von Aktivität (Vollumsatz der Teerkomponenten) und Wirtschaftlichkeit (geringe Umsetzung der Synthesegasbestandteile) führt dazu, dass im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz hydrothermalen Mischoxide als kritisch eingestuft wird.

- Das Ergebnis der Oxidation der Modellkomponente Benzol im Strömungsrohrreaktor belegt die hohe Aktivität hydrothermaler Mischoxide. Bei 500 °C wird Benzol vollständig umgesetzt, vgl. Abbildung 7-72. Diese Beobachtung ist auf die hohe BET-Oberfläche hydrothermal synthetisierter Mischoxide zurückzuführen.

Der Effekt der Oberfläche kann durch eine Variation der Katalysatoreinwaage nachgewiesen werden. Bei Bereitstellung der gleichen spezifischen Oberflächen weisen das sprühgetrocknete sowie das hydrothermal synthetisierte Mischoxid identische Reaktionsverläufe auf, vgl. Abbildung 7-75.

- Strukturelle Ähnlichkeiten, die durch XRD-Spektren verdeutlicht werden, ausgebauter Katalysatorproben erklären das analoge Reaktionsverhalten hydrothermal und sprühgetrockneter Mischoxide der Summenformel  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , Abbildung 5-22.

An hydrothermalen Systemen ist die Selektivoxidation ebenfalls begünstigt und MSA bildet das Hauptprodukt der oxidativen Umsetzung von Benzol ( $S_{\text{MSA,Max.}} = 80 \%$ ).

- Die gesteigerte Aktivität hydrothermaler Mischoxide kann trotz der hohen MSA-Selektivitäten für die oxidative Teerentfernung genutzt werden. Eine getrennte Schüttung von Mischoxid und Magnesiumoxid führt zu einer deutlichen Performancesteigerung. Durch die Umsetzung von MSA in einem nachgelagerten Schritt wird die Teermodellschubstanz Benzol vollständig oxidiert. Die Bildung von MSA wird dabei ebenfalls unterbunden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es modifizierte Mo/V/W-Mischoxide zu synthetisieren, die sich für die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre eignen. Für die oxidative Teerentfernung in Synthesegasatmosphäre konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass:

- auf  $\text{TiO}_2$  Hombikat geträgerte Mischoxide sowie
- eine separierte Schüttung von Mischoxid (hydrothermal synthetisiert) und Base (MgO)

geeignete Systeme sind um Teer oxidativ in Synthesegasatmosphäre umzusetzen. In Anwesenheit von Sauerstoff wird im Temperaturbereich bis 500 °C die Teermodellschubstanz Benzol total oxidiert und die Bildung von MSA unterbunden. Gleichzeitig weisen diese modifizierten Mischoxide eine zufriedenstellenden Langzeitaktivität auf. Die in Tabelle 8-1 dokumentierten Analyseergebnisse dieser Arbeit belegen diese Aussage.

Katalysator	U C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	S MSA	S CO <sub>x</sub> in %	U CO	U H <sub>2</sub>
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,sprüh.</sub>	35	80	20	0,6	2,7
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x,hydro.</sub> + MgO Schüttung, 5 wt-%	95	5	95	1,8	2,6
TiO <sub>2,Hombikat</sub> , 5 wt-%	99	0,7	99,3	0,7	1,8

The diagram illustrates the process of catalyst development through five main stages:

- (I) Realgas:** Shows a complex mixture of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, naphthalene, etc.) and oxygen.
- (II) Pilotanlage:** A schematic of a pilot plant with six vessels (1-6) and various flow streams (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.).
- (III) Katalysatorgifte:** A diagram showing the addition of sulfur, halogens, and coke to the catalyst, leading to poisoning.
- (IV) Reduktion der Komplexität:** A diagram showing the reduction of the catalyst to a simplified model (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on a support).
- (V) Simulation:** A diagram showing a computer screen displaying a simulation of the catalyst's performance, including a graph of energy (E) vs. CO<sub>2</sub> concentration.

Below the main process, a dashed box labeled **(I) Verfahrenstechnische Optimierung** (Process Technical Optimization) is shown. Below this, a box labeled **Anknüpfungspunkte zukünftiger Arbeiten** (Points for future work) is shown. Below that, a dashed box labeled **(II) Weiterentwicklungen im Bereich der heterogenen Katalyse** (Further developments in the field of heterogeneous catalysis) is shown.

Below the dashed box, three specific areas of development are highlighted:

- (VI) Potential geträgerter TiO<sub>2</sub> Katalysatoren:** A diagram showing a catalyst structure on a TiO<sub>2</sub> support.
- (VII) Einsatz hydrothormaler Kat. in Selektivoxifikationen:** A diagram showing a catalyst structure on a support, with a list of reactions: (I) Alkohl + O<sub>2</sub>, (II) Alkene + O<sub>2</sub>, (III) ....
- (VIII) Katalysatorentwicklung: Benzol → MSA:** A diagram showing the development of a catalyst for the conversion of benzene to maleic anhydride (MSA).

8-204

---

## Entwicklung eines erweiterten Verfahrenskonzeptes

- Ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur industriellen Anwendung modifizierter Mo/V/W-Mischoxide im Bereich der oxidativen Teerentfernung ist die Erprobung dieser Katalysatoren im **Realgas**. Wenn ausreichend Informationen zur Oxidation von Modellsubstanzen vorhanden und der Mechanismus der oxidativen Entteerung vollständig verstanden ist, kann ein Übergang auf realen Teer mit komplexer Zusammensetzung erfolgen. Ziel dieser Messungen sollte es sein, die katalytische Performance unter prozessähnlichen Bedingungen zu testen.
- Der Bau einer **Pilotanlage** trägt dazu bei den industriellen Prozess besser abzubilden und verfahrenstechnische Fragestellungen zu klären. Insbesondere das Feststoffhandling und die Wärmeintegration könnten im Dauerbetrieb untersucht sowie die Akkumulation von Nebenprodukten analysiert werden.
- Durch die Zumischung häufig auftretender **Katalysatorgifte** wie Halogenide, Sulfide und Amide, die durch Realteer in das System eingebracht werden, sollte die Desaktivierung der Katalysatoren zusätzlich untersucht werden. Es ist zu überprüfen, wie sich die Katalysatoren in Anwesenheit dieser Substanzen verhalten und ob gegebenenfalls weitere Modifikationen zur Stabilitätsverbesserung notwendig sind.
- Die **Reduktion der Komplexität** quartärer Mischoxide ist ein weiterer Anknüpfungspunkt für eine Katalysatoroptimierung. In diesem Zusammenhang sollte insbesondere die katalytische Performance von reinem als auch von geträgertem  $V_2O_5$ -Katalysatoren näher untersucht werden. Erste Messungen haben gezeigt, dass der Einsatz dieser Katalysatoren zu erfolgsversprechenden Ergebnissen im Bereich der Teeroxidation führt.
- Der Mechanismus der Teeroxidation sollte zudem mit Hilfe von geeigneter Software, bspw. Presto, in **Simulationen** validiert werden. Die genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus stellt die Grundlage für weitere Katalysatoroptimierungen dar.

## Weiterentwicklungen im Bereich der heterogenen Katalyse

- Aufgrund der hohen Aktivität geträgerter Mischoxide sollte speziell die **katalytische Performance getragener Titandioxide** weiter untersucht werden. Eine umfassende *in situ* Charakterisierung mittels DRIFT-Spektroskopie sowie die Variation weiterer Prozess- und Syntheseparameter (Beladung, Stöchiometrie, Massen- sowie  $O_2$ -Variation) können zusätzliche Informationen zu morphologischen Eigenschaften sowie zum Mechanismus der Benzoloxidation an geträgerten Mischoxiden liefern.



- 
- Bei gleicher Stöchiometrie besitzen hydrothermale Katalysatoren im Vergleich zu sprühgetrockneten Mischoxiden eine gesteigerte Aktivität. Aufgrund der hohen Selektivitäten zu teiloxidierten Produkten eignen sich diese Systeme als Katalysatoren im Bereich von Partialoxidationen. Die Erprobung der **Performance hydrothermaler Mischoxide** in weiteren, selektiven Oxidationsreaktionen, bspw. Oxidation von Alkenen, Alkoholen oder Aldehyden, könnte daher ein Schwerpunkt anknüpfender Arbeiten sein.
  - Basierend auf bisherigen Analysen im Bereich der Teeroxidation sollte es darüber hinaus möglich sein ein alternatives Katalysatorsystem zu entwickeln, das sich, ausgehend von Benzol, als **Aktivsubstanz zur Synthese von Maleinsäureanhydrid** eignet.

Zusammenfassend lässt sich festhaltend, dass im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass modifizierte Mo/V/W-Mischoxide für die oxidative Teerentfernung in heißem Synthesegas geeignet sind.

Somit wurden die in der Aufgabenstellung formulierten Ziele erreicht. Ausgehend von dem sprühgetrockneten Katalysator wurden modifizierte Mischoxide synthetisiert, die im Temperaturbereich bis 500 °C Teer vollständig oxidieren, ohne dabei die Synthesegaszusammensetzung zu beeinflussen.

---

## 9 Literaturverzeichnis

---

- [Ale1995] L.J. Alemany, L. Lietti, N. Ferlazzo, P. Forzatti, G. Busca, E. Giamello, F. Bregani, Reactivity and Physicochemical Characterization of  $V_2O_5$ - $WO_3$ / $TiO_2$  De- $NO_x$  Catalysts, *J. Catal.* **1995**, 155, 117-130.
- [Ale1996] L.J. Alemany, F. Berti, G. Busca, G. Ramis, D. Robba, G.P. Toledo, M. Trombetta, Characterization and composition of commercial  $V_2O_5$ - $WO_3$ - $TiO_2$  SCR catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**, 10, 299-311.
- [Arp2007] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie – Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Auflage, WILEY-VCH, **2007**.
- [And1997] T.V. Andrushkevich, Catalytic properties of the vanadium-molybdenum oxide system for acrolein oxidation, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1979**, 12, 463-467.
- [And1993] T.V. Andrushkevich, Heterogeneous Catalytic Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid: Mechanism and Catalysts, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1993**, 35, 213-259.
- [Asa2001a] M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, Catalytic Performance of rhodium/cerium dioxide in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 5894-5900.
- [Asa2001b] M. Asadullah, K. Tomishige, K. Fujimoto, A novel catalytic process for cellulose gasification to synthesis gas, *Catalysis Communications* **2001**, 2, 63-68.
- [Bal2003] M. Baltes, Synthesis and characterization of vanadium oxide catalysts, Ph.D. Thesis, University of Antwerp, Belgium, **2001**.
- [Ban2003] A. Bandi, *Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren, Fachtagung Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven*, Forschungsverbund Sonnenenergie, Regenerative Kraftstoffe, ZSW/Stuttgart, 13.-14. November 2003.
- [Bai2007] R.L. Bain, World Biofuels Assessment, Worldwide Biomass Potential: Technology Characterizations, Milestone Report, NREL/MP-510-42467, **2007**.
- [Ber2003] R. Berger, *Verfahrensübersicht: Synthesegaserzeugung aus Biomasse, Fachtagung Regenerative Kraftstoffe – Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven*, Forschungsverbund Sonnenenergie, Regenerative Kraftstoffe, ZWS/Stuttgart, 13.-14. November 2003.

- 
- [Ber2009] J. Berg, Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Bet1996] M.M. Bettahar, G. Costentin, L. Savaray, J. C. Lavallex, On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts, *Appl. Catalysis A: General* **1996**, 145, 1-48.
- [Böh2008] D. Böhning, M. Klemm, M. Beckmann, Teerreduzierung im Vergasungsgas aus Biomasse durch katalytisch und nichtkatalytisch partielle Oxidation, Energie aus Abfall – Band 5, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 349-364, **2008**.
- [Böh2009] D. Böhning, M. Beckmann, Dezentrale Biomassevergasung – Teerabbau durch primäre und sekundäre Maßnahmen, Erneuerbare Energien – Band 2, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 299-320, **2009**.
- [Bol2005] M. Bolhàr-Nordenkamp, Arbeitsbericht der Projektgemeinschaft Biomassevergasung - Hersteller und Marktbetrachtung der thermochemischen Umwandlung von Biomasse, **2005**.
- [BP2011] British Petroleum: BP Statistical Review of World Energy, <http://www.bp.com/statistical-review>, **2011**.
- [Bak1987] E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, Steam Gasification of Biomass with Nickel Secondary Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1335-1339.
- [Bra2010] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory, Elsevier Inc., **2010**.
- [Bah1990] S. Bhatia, I. Beltramini., D. Do, Temperature-programmed analysis and its applications in catalytic systems, *Catal. Today* **1990**, 7, 309-438.
- [Boe1991] M.D. Boer, A.J. v. Dillen, D.C. Koningsberger, J. Geus, M.A. Vuurman, I.E. Wachs, Remarkable spreading behavior of molybdenum on silica catalysts: an in situ EXAFS-Raman study, *Catal. Lett.* **1991**, 11, 227-234.
- [Bon1997] G.C. Bond, What Limits the Selectivity Attainable in the Catalysed Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride?, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 68, 6-13.
- [Bon1997a] G.C. Bond, Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 157, 91-103.
- [Bon1991] G.C. Bond, S.F. Tahir, Vanadium oxide monolayer catalysts preparation, characterization and catalytic activity, *Applied Catalysis A: General* **1991**, 71, 1-31.

- 
- [Bus2010] G. Busca, Bases and Basic Materials in Chemical and Environmental Processes. Liquid versus Solid Basicity, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2217-2249.
- [Bra2000] P. Brandt, E. Larsen, U. Henriksen, High Tar Reduction in a Two-Stage Gasifier, *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 816-819.
- [Bre1998] K. Brzeinsky, M. Pecullam, I. Glassmann, Pyrolysis and Oxidation of Phenol, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *44*, 8614-88619.
- [Bri1999] A.V. Bridgewater, D. Meier, D. Radlein, An Overview of fast Pyrolysis of Biomass, *Organic Geochemistry* **1999**, *30*, 1479-1493.
- [Bri2003] A.V. Bridgewater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal* **2003**, *91*, 87-102.
- [Bri2005] A.V. Bridgewater, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook (Eds. A. Bridgewater *et al.*), CPL Press, Newbury, UK, **2005**.
- [Buc2009] E.C. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, Anatase-rutile transformation in TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst coatings for ceramic foams, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 1955-1961.
- [Bus1991] G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, FT-IR study of the surface properties of polycrystalline vanadia, *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 231-240.
- [Bus1996] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Review: Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review, *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, *18*, 1-36.
- [Bus2009] G. Busca, Bases and Basic Materials in Industrial and Environmental Chemistry: A Review of Commercial Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 6486-6511.
- [Col2004] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, D. Montané, Steam Reforming Model Compounds of Biomass Gasification Tars: Conversion at Different Operating Conditions and Tendency towards Coke formation, *Fuel Processing Technol.* **2001**, *74*, 19-31.
- [Cor1996] J. Corella, I. Narváez, A. Orio, Effectiveness factors for a commercial steam reforming (Ni) catalyst and for a calcined dolomite used downstream biomass gasifiers, *VTT Symposium* **1996**, *163*, 185-190.
- [Cor1997] J. Corella, A. Orio, I. Narvaez, Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3800-3808.

- 
- [Cor1998] J. Corella, A. Orio, P. Aznar, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with commercial Steam Reforming Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, 37, 4617-4624.
- [Cor1999] J. Corella, A. Orio, J.M. Toledo, Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Exhaustive Tar Elimination with Commercial Steam Reforming Catalysts, *Energy & Fuels* **1998**, 13, 702-709.
- [Cor2000] A. Corma, A.V. Orchillés, Current Views of the Mechanism of Catalytic Cracking, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35, 21-30.
- [Cor2002] J. Corella, J.M. Toledo, P.M. Azar, Improving the Modeling of the Kinetics of the Catalytic Tar Elimination in Biomass Gasification, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 3351-3356.
- [Cab2000] M.A. Caballero, J. Corella, M.P. Aznar, J. Gil, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size-Nickel-Based Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 1143-1154.
- [Car1996] J. Carnö, M. Berg, S. Järas, Catalytic abatement of emissions from small-scale combustion of wood, *Fuel* **1996**, 75, 959-969.
- [Car1997] J. Carnö, M. Ferrandon, E. Björnbom, S. Järas, Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers, *Applied Catalysis A:General* **1997**, 155, 265-281.
- [Cen1996] G. Centi, Nature of active layer in vanadium oxide supported on titanium oxide and control of its reactivity in the selective oxidation and ammoxidation of alkylaromatics, *Applied Catalysis A: General* **1996**, 147, 267-298.
- [Che2001] K. Chen, A. Iglesia, T. Bell, Catalytic Properties of Supported MoO<sub>3</sub> Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propan, *Studies of Surface Science and Catalysis* **2001**, 136, 507-512.
- [Col2001] R. Coll, J. Salvado, X. Farriol, D. Montané, Steam Reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operation conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Processing Technology* **2001**, 74, 19-31.
- [Cot1980] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4. ed., Wiley, New York, **1980**.
- [Cro2010] M. Chrocker, Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RSC Publishing, ISBN 978-1-84973-226-0, **2010**.

- 
- [Cve1972] R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya, Temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts, *Catal. Rev.* **1972**, 6, 21-48.
- [Dah2007] N. Dahmen: Thermochemische Gaserzeugung aus Biomasse, Workshop „Perspektiven der Brennstoffzelle“, Forschungszentrum Karlsruhe, 14. März 2007.
- [Dah2010] N. Dahmen, E. Dinjus: Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 1147-1152.
- [Day2002] D. Dayton, A Review of the Literature of Catalytic Biomass Tar Destruction, Milestone Completion Report, National Renewable Energy Laboratory, December **2002**.
- [Dec2010] DECHEMA, GDCh, DGMK, VCI: Positionspapier – Rohstoffbasis im Wandel, Januar 2010.
- [Del1996] J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from a Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, 35, 3637-3643.
- [Del1997] J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 1535-1543.
- [Deo1994] G. Deo, I.E. Wachs, J. Haber, Vanadium oxide monolayer catalyst, *Crit. Rev. Surf. Chem.* **1994**, 4, 141-147.
- [Dev2003] L. Devi, K.J. Ptaskinski, F.J.J.G. Janssen, A review of primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy* **2003**, 24, 125-140.
- [Dev2005] L. Devi, K.J. Ptaskinski, F.J.J.G. Janssen, Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar, *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, 707-730.
- [Die2001] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, Mixed molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 2. Combined X-ray diffraction, electron microscopy and Raman investigation of the phase stability of (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-type oxides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 174, 169-185.
- [Die2002] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports* **2002**, 48, 53-229.

- 
- [Die2003] U. Diebold, Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: A brief review, *App. Phys. A* **2003**, 76, 681-687.
- [Dou2003] B. Dou, J. Gao, X. Sha, S. Baek, Catalytic Cracking of tar component from high-temperature fuel gas, *Applied Thermal Engineering* **2003**, 23, 229-2239.
- [Dry2002] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catalysis Today* **2002**, 71, 227-241.
- [Eck1976] T. Eckström, *J. Solid State Chem.* **1976**, 19, 125.
- [End2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, The influence of tungsten on structure and activity of Mo/V/W-mixed oxide catalysts for acrolein oxidation, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 237-243.
- [Ert1997] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [Fal1983] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, Temperature-programmed desorption and reaction: Applications to supported catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, 25, 141-227.
- [Fer2001] G. Férey, Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3084-3098.
- [Fje2005] J. Fjellerup, J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, B. Goebel, Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification, EFP-project report, Technical University of Denmark, ISBN 87-7475-326-6, **2005**.
- [Gar1990] X.A. García, K.J. Häutinger, Evaluation of different oxygen carriers for biomass tar reforming, *Erdoel, Kohle, Erdgas* **1990**, 43, 273-281.
- [Gar2006] T. García, B. Solsona, S. H. Taylor, Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts, *Applied Catalysis B* **2006**, 66, 92-99.
- [Gil1999] J. Gil, J. Corella, M. Aznar, M. Caballero, Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasification agent on the product distribution, *Biomass and Bioenergy* **1999**, 5, 389-403.
- [Gop1995] J. Gopalakrishnan, Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Materials, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1267-1275.
- [Gra2002] R.K. Grasselli, Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis, *Topics in Catalysis* **2002**, 21, 79-88.
- [Gra2003] V.H. Grassian, Oxide surfaces as environmental interface, *Surface Science Reports* **2003**, 52, 63-161.

- 
- [Grz1997] B. Grzybowska-Swierkosz, Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 157, 263-310.
- [Guz2003] J. Guzman, B. Gates, Structure and Reactivity of a Mononuclear Gold-Complex Catalyst Supported on Magnesium Oxide, *Angewandte Chemie Internationale Edition* **2003**, 42, 690-693.
- [Hag1999] J. Hagen, Industrial Catalysis, A Practical Approach, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [Has1997] P. Hasler, R. Bühler, T. Nussbaumer, Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers, Swiss Federal Office of Energy Swiss Federal Office of Education and Science, Zürich, Switzerland, **1997**.
- [Has1999] P. Hasler, T. Nussbaumer, Gas Cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification, *Biomass and Bioenergy* **1999**, 16, 385-395.
- [Hat1995] H. Hittori, Heterogenous Basic Catalysts, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 537-558.
- [Hat2004] H. Hittori, Solid Base Catalysts - Generation, Characterization and Catalytic Behavior of Basic Sites, *Journal of the Japan Petroleum Institute* **2004**, 47, 67-81.
- [Her007] S. Hermann, Selektivoxidation von Naphthalin in CO/H<sub>2</sub>-Mischungen an Mo/V/W-Mischoxiden – Ein Beitrag zur Biomassevergasung, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [Hil2004] A. Hiller, Beiträge zur energetischen Nutzung von Biomassen in ZWSF Anlagen, Universität Dresden, Dissertation, **2004**.
- [Hof2007] H. Hofbauer, S. Fürsinn: Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse: Technik, Entwicklungen, Perspektiven, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, 79, 579-590.
- [Hof2009] H. Hofbauer, A. Vogel, M. Kaltschmitt, F. Müller-Lang, Vergasung in Energie aus Biomasse, 599-669, Springer Verlag **2009**.
- [Hos2007] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, T. Yokoyama, Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier, **2007**.
- [Hur1982] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, Temperature-programmed reduction, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1982** 24, 233-309.
- [Isi2000] M. Ising: Vergasung fester Biomasse – Bereits Stand der Technik?, Fachgespräch „Energetische Nutzung von Biomasse durch Kraft-Wärme-Kopplung: Stand der Technik und Perspektiven für den ländlichen Raum“, Gülzow 16.-17. Mai **2000**.



- 
- [Jar2010] P. Jarzombek, Entwicklung und Charakterisierung von sphärischen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Formkörpern und deren Anwendung als Tragermaterial für Goldkatalysatoren, Dissertation Technische Universität Carlo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2010**.
- [Jek2008] T. Jekewitz: Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die Partialoxidation von Acrolein mittels transientser Versuchstechniken, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [Jen1991] J.M. Jehng, I.E. Wachs, Structural chemistry of Raman spectra of niobium oxides, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100-107.
- [Jes1995] A. Jess, Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels, *Fuel* **1996**, 75, 1441-1448.
- [Kal2008] M. Kaltschmitt, V. Lenz, D. Thrän, Zur Energetischen Nutzung von Biomasse in Deutschland - Potentiale, Stand und Perspektiven, Lifis Online [25.04.08], ISSN 1846-6972, **2008**.
- [Kal2009] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren, 2. Auflage, Springer Verlag, ISBN 3540850945, **2009**.
- [Kam2007] P. Kampe, Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden – vom transienten Isotopenaustausch über die mathematische Modellierung zum Mechanismus, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [Ken2002a] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology* **2002**, 83, 37-46.
- [Ken2002b] P. McKendry, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology* **2002**, 83, 47-54.
- [Ken2002c] P. McKendry, Energy production from biomass (part 3): gasification technologies, *Bioresource Technology* **2002**, 83, 55-63.
- [Kle2004] M. Klemm, A. Hiller, R. Wilhelm, Gasmotorentaugliches Brenngas aus der Holzvergasung durch die Entteerung mittels partieller katalytischer Oxidation und Prozessoptimierung, Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomasse", 195-202, Velen, 19.-21.04.2004.
- [Kle2005a] M. Klemm: Katalytische partielle Oxidation löst Kernproblem der Biomassevergasung, *Erdöl Erdgas Kohle* **2005**, 121, 356-361.

- 
- [Kle2005b] M. Klemm, Heißentterung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 6, Bd. 525. VDI-Verlag, Düsseldorf, **2005**.
- [Kie2004] J.H.A. Kiel, S.V.B. van Paasen; L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, R. Meijer, R.H. Berends, H.M.G. Temmink, G. Brem, N. Padban, E.A. Bramer, Primary measures to reduce tar formation in fluidized-bed biomass gasifiers. ECN. 2004 (SDE Project P1999-012, ECNC-04-014). – Forschungsbericht, **2004**.
- [Kob1987] M. Kobayashi, T. Kanno, X. Konishi, Dynamic kinetics of CO oxidation over magnesium oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 721-732.
- [Kri1993] P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, Heterogene Katalyse in der chemischen Technik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**.
- [Kro2011] L. Krom: Biomethane Production Facility Pipeline Interconnection in Wisconsin, Wisconsin Distributed Resources Collaborative, **2011**.
- [Kun2003] J. Kunert: Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxid-system – Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Let2007] F. Lettner, H. Timmerer, P. Haselbacher, Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification: Biomass gasification - State of the art description -, Intelligent Energy Europe **2007**.
- [Lem1984] J.L. Lemaitre, Temperature-programmed methods, in Characterization of Heterogeneous Catalysts, Ed. Delannay, F., Marcel Dekker, Inc., New York **1984**, pp. 29-70.
- [Mal1989] S. Malinowski, M. Marczewski, Catalysis - Volume 8: Catalysis by Solid Acids and Bases, Royal Society of Chemistry, **1989**.
- [Mar1954] P. Mars, D.W. van Krevelen, Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalysts, Spec. Suppl. to Chem. Eng. Sce. **1954**, 3, 41-45.
- [Mas2004] O. Masala, R. Seshadri, Synthesis routes for large volumes of nanoparticles, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 41-81.
- [Mes2001] G. Mestl, C. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl: Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and the relation to catalytic performance, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 162, 463-492.

- 
- [Miy2005] T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, K. Kunimori, K. Tomishige, Catalytic Properties of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar, *Science and technology of Advanced Materials* **2005**, 6, 604-614.
- [Mol2003] L.M. Molina, B. Hammer, Active Role of Oxide Support during CO Oxidation at Au/MgO, *Phys. Rev. Lett* **2003**, 90, 102-105.
- [Mue2012] P. Muehlheims, Keramische Schwämme als alternative Katalysatorträger in der partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2012**.
- [Mro1983] W.D. Mross, Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis, *Catalysis Reviews* **1983**, 24, 591-637.
- [Nav1997] I. Naváez, J. Corella, A. Orio, Fresh Tar Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 317-327.
- [Nef1999] J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, P. Onaji, Behavior of Tars in Biomass Gasification Systems, NOVEM EWAB Program Report 9919. Available from MHP Mangagement Services, **1999**.
- [Nef2003] J. Neeft, H. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P. Simell, M. Dorrington, L. Thomas, N. Abatzoglou, S. Deutch, C. Greil, G. Buffinga, C. Brage, M. Suomalainen, Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases (3.3). **2003**. – Forschungsbericht.
- [Nic1993] J. Nicki, D. Dutoit, A. Baiker, U. Scharf, A. Wokaun, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **1993**, 97, 217.
- [Nor2006] P. Norby, In-situ XRD as a tool to understand zeolite crystallization, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* **2006**, 11, 118-127.
- [Nus1999] T. Nussbaumer, Stromerzeugung aus biogenen Brennstoffen, Brennstoff Wärme Kraft, Bd. 51, Nr. 7/8, S. 51-55, **1999**.
- [Opd2006] O.A. Opdal, Production of synthetic Biodiesel via Fischer-Tropsch Synthesis, Department of Energy & Process engineering, **2006**.
- [Pad2001] N. Padban, L. Devi, Tars in biomass thermochemical conversion processes, Report University of Twente in co-operation with Eindhoven University of Technology, **2001**.

- 
- [Pad2003] N. Padban, E.A. Bramer, Behavior of different tar classes during fluidized bed air gasification of biomass - Identification, characterization and quantification -, Report Department of Thermal Engineering, University of Twente, **2003**.
- [Pat2011] G. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, Oxidische Nanomaterialien: Von der Synthese über den Mechanismus zur technologischen Innovation, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 852-889.
- [Pri2006] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J. G. Janssen, More efficient biomass gasification via torrifaction, *Energy* **2006**, 15, 3458-3467.
- [Rab1985] A. Rabenau, Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie, *Angw. Chem.* **1985**, 97, 1017-1032.
- [Rao2005] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, Nanotubes and Nanowires Royal Society of Chemistry, Cambridge **2005**.
- [Rao2006] C.N.R. Rao, J.N. Behera, M. Dan, Organically-templated metal sulfates, selenites and selenates, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 375-387.
- [Rap2000] S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, Steam Gasification of Biomass in a Fluidized-Bed of Olivine Particles, *Biomass Bioenergy* **2000**, 19, 187-197.
- [Ras2000] H.F. Rase, Handbook of Commercial Catalysts, CRC Press, New York, **2000**.
- [Ree1999] T.B. Reed, A. Das, Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems, ISBN 1-890607-00-2, Biomass Energy Foundation Press, Golden Colorado, **1999**.
- [Ren1998] E. Rensfelt, D. Everard, Update Project ARBRE Project: Wood Gasification Plant Utilizing Short Rotation Coppice and Forestry Residues. Proceedings of the Power Production from Biomass III Conference, September 14-15, **1998**, Espoo, Finland. Symposium No. 192.
- [Ren2011] Renewables 2011, Global Status Report, Ren21, Renewable Energy Policy Network for the 21th Century, **2011**.
- [Rod2003] C. Rodella, V. Mastelaro, Structural characterization of the  $V_2O_5/TiO_2$  system obtained by the sol-gel method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, 64, 883-839.
- [Roo1979] F. Roozeboom, T. Fransen, P. Mars, P.J. Gellings, Vanadium Oxide Monolayer Catalysts I. Preparation, Characterisation, and Thermal Stability, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1979**, 494, 25-40.

- 
- [Rub2004] Z.A. El Rub, E.A. Bramer, G. Brem: Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 6911-6919.
- [Rub2008] Z. Abu El-Rub, Biomass Char as an *in-situ* Catalyst for Tar Removal in Gasification Systems, Dissertation, University of Twente, **2008**.
- [San1960] R.T. Sanderson, Chemical Periodicity, Reinhold Publishing Cooperation, New York, **1960**.
- [Sch2005] G. Schimanke, G. Martin, J. Kunert, H. Vogel, Characterization of Mo/V/W-Mixed Oxide Catalysts by *ex situ* and *in situ* X-Ray Absorption Spectroscopy, *Zeitschrift der Anorganischen Allgemeinen Chemie* **2004**, 631, 1289-1296.
- [Sch2007] C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, H. Fueß, Characterization of V-W and Mo-W Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid, *J. Phys. Chem* **2007**, 221, 1525-1548.
- [Sch2011] S. Schmidt, S. Giesa, A. Drochner, H. Vogel, Catalytic Tar Removal from bio syngas - Catalyst development and kinetic studies -, *Catalysis Today* **2011** 1, 442-449.
- [Shell2011] Shell Energy Outlook 2011,  
<http://reports.shell.com/sustainability-report/2011.html>.
- [Sim1992] P.A. Simell, J.K. Leppalahthi, J.B. Bredenberg, Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas with Carbonate Rocks and Ferrous Materials, *Fuel* **1992**, 71, 211-218.
- [Sim1997] P.A. Simell, Catalytic hot gas cleaning of gasification gas, *VTT Publications* **1997**, 330, 1-68.
- [Sim1999] P.A. Simell, E.K. Hirvensalo, V.T. Smolander, Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as model compound, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1250-1257.
- [Sou1999] T.R.O. de Souza, S.M. de Oliveira Brito, H.M.C. Andrade, Zeolite Catalysts for Water Gas Shift Reaction, *Appl. Catal. A: General* **1999**, 178, 7-15.
- [Som2000] S. Somiya, R- Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, *Bull. Mater. Sci* **2000**, 23, 453-460.
- [Spa2003] P.L. Spah, D.C. Dayton, Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential from Biomass-derived Syngas, National Renewable Energy Laboratory, **2003**.

- 
- [Ste2001] D.J. Stevens, Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems, NREL-Report, Boulder Colorado, **2001**.
- [Ster2001] K.H. Stern, High temperature properties and thermal decomposition of inorganic salts with oxyanions, CRC Press, **2001**.
- [Sun2007] N. Sundac, Catalytic Cracking of Tar from Biomass Gasification, Department of chemical Engineering, Lund University Sweden, **2007**.
- [Sut2001a] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification, *Fuel Process. Technol* **2001**, 73, 155-173.
- [Sut2001b] D. Sutton, B. Kelleher, A. Doyle, J.R.H. Ross, Investigation of nickel-supported catalysts for biomass gasification, *Fuel Processing Technology* **2001**, 73, 155-173.
- [Sut2002] D. Sutton, S.M. Parle, J.R.H. Ross, The CO<sub>2</sub>-reforming of the hydrocarbons present in a model gas stream over selected catalysts, *Fuel Processing Technology* **2002**, 75, 45-53.
- [Swi2207] D. Swierczynski, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as model compound, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 74, 211-222.
- [Tar1996] G. Taralas, Catalytic cracking of n-hexan over MoO<sub>3</sub>, *Ind. Chem. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2121-2126.
- [Tar1997] G. Taralas, Cyclohexan - Steam Cracking Catalysed by calcined Dolomites, Developments in thermochemical biomass conversion, Vol. 2, Blackie Academic & Professional, **1997**, 1086-1100.
- [Tij2002] M.J.A. Tijmensen, A.P.C. Faj, C.N. Hamelinck, M.R.M. Hardeveld, Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification, *Biomass and Bioenergy* **2002**, 23, 129-152.
- [Tep2005] H. Tepper, Zur Vergasung von Rest- und Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, **2005**.
- [Tho1996] J. Thomas, W. Thomas, Heterogenous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [Thi2006] S. Thiede, Charakterisierung der Aktiven Zentren von heterogenen Katalysatoren, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2006**.
- [Tos2005] L. Tosheva, V.P. Valtchev, Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 2494-2513.

- 
- [Tur1992] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5000-5007.
- [Ued1999] W. Ueda, N.F. Chen, K. Oshihara, Hydrothermal synthesis of Mo-V-M-O complex metal oxide catalysts active for partial oxidation of ethane, *Chem. Commun.* **1999**, 517-518,.
- [Ued2000] W. Ueda, K. Oshihara, Selective oxidation of light alkanes over hydrothermally synthesized Mo-V-M-O (M=Al, Ga, Bi, Sb, and Te) oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General* **2000**, *200*, 135-143.
- [Ued2001] K. Oshihara, T. Hisano, W. Ueda, Catalytic oxidative activation of light alkanes over Mo-V-based oxides having controlled surface, *Topics in Catalysis* **2001**, *15*, 2-4.
- [Ued2003] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid, *Applied Catalysis A: General* **2003**, *251*, 411-424.
- [Ued2009] F. Wang, W. Ueda, Preparation, characterization and catalytic performance of Mo-V-O layers linked with alkylamines, *Chem. Commun.* **2009**, 1079-1081.
- [Vej1978] A. Vejoy, P. Courtine, Interfacial reactions between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> (anatase): Role of the structural properties, *Journal of solid State Chemistry* **1978**, *23*, 93-103.
- [Vog2001] A.Vogel, M. Bolhàr-Nordenkamp, M. Kaltschmitt, H. Hofbauer: Analyse und Evaluierung der thermochemischen Vergasung von Biomasse, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Band 29, Münster, **2006**.
- [Vol1972] V.L. Volkov, G.S. Tynkacheva, A.A. Fotiev, E.V. Tkachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1972**, *17*, 1469.
- [Wac1985] I.E. Wachs, R.Y. Saleh, S.S. Chan, C.C. Chersich, The Interaction of Vanadium Pentoxide with Titania (Anatase): Part I. Effect on o-Xylene Oxidation to Phthalic Anhydride, *Applied Catalysis* **1985**, *15*, 339-352.
- [Wac1997] I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen, Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, *Appl. Catal. A: General* **1997**, *157*, 67-90.
- [Wac2005] I.E. Wachs, Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials, *Catalysis Today* **2005**, *100*, 79-94.

- 
- [Wan2006] Y. Wang, Y. Li, Solution-based routes to transition-metal oxide one-dimensional nanostructures, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 45-64.
- [Wang2006] Y. Wang, G. Cao, Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2787-2804.
- [Wat2000] H. Watanabe, Y. Koxasu, New synthesis route for Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts for propane ammoxidation, *Applied Catalysis A: General* **2000**, 194-195, 479-485.
- [Wat1997] B.A. Watson, M.T. Klein, R.H. Harding, Catalytic Cracking of Alkylbenzenes: Modeling the Reaction Pathways and Mechanisms, *Appl. Catal. A: General* **1997**, 160, 13-39.
- [Wei1999] W.C.J. Wei, S.H. Wang, F.Y. Ho, Electronic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension, *J. Am. Ceram. Soc* **1999**, 3385-92.
- [Wen1984] W.Y. Wen, E. Cain, Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor, *Ind. Eng. Chem. Process Des.* **1984**, 23, 627-637.
- [Wer1997] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, Relevance of a glassy nanocrystalline state of  $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$  for its action as selective oxidation catalyst, *Catalysis Letters* **1997**, 44, 153-163.
- [Wil2004] M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpeter, S. Calvin, V.G. Harris, Chemically prepared magnetic nanoparticles, *Int. Mater. Rev* **2004**, 49, 125-170.
- [Wit2006] M. Witko, R. Grybos, R. Tokarz-Sobieraj, Heterogeneity of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (010) surface - the role of alkali metal dopants, *Topics in Catalysis* **2006**, 38, 105-115.
- [Yos2001] M. Yoshimura, K. Byrappa, Handbook of Hydrothermal Technology - A technology of crystal growth and materials processing 1st edition, Elsevier Verlag, **2001**.
- [Zha2009] X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Z. Zhang, Phase structure of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  catalyst and catalytic behavior with removal of NO by ammonia, *Catal. Letter* **2009**, 132, 253-258.



# 10 Anhang

## 10.1 Allgemein

### 10.1.1 Chemikalien

Die folgende Tabelle dokumentiert die in dieser Arbeit eingesetzten Chemikalien mit Angaben zur Reinheit bzw. dem Hersteller.

Tabelle 10-1: Verzeichnis verwendeter Chemikalien; geordnet nach Verwendungszweck.

Chemikalien	Hersteller	CAS-Nr.
<b>Kalibrierung</b>		
Argon 5.0	Westfalen Gas	
Kohlenstoffmonoxid 3.7	Westfalen Gas	
Kohlenstoffdioxid 5.0	Messer	
Stickstoff 4.0	Hausnetz der TUD	
Sauerstoff 4.5	Westfalen Gas	
Wasserstoff 5.0	Westfalen Gas	
<hr/>		
Benzol	Sigma-Aldrich, 98,8 %	71-43-2
Maleinsäureanhydrid	Fluka, 99%	108-31-6
Naphthalin	Sigma-Aldrich, 99 %	91-20-3
Phthalsäureanhydrid	Sigma Aldrich, 99 %	85-44-9
Phenol	Sigma Aldrich 99%	108-95-2
Toluol	Sigma Aldrich, 99 %	108-88-3
<hr/>		
<b>Katalysatorpräparation</b>		
Ammoniumheptamolybdat	Fluka, 99,98 %	12054-85-2
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		
Ammoniummetavanadat	Fluka, 99,996 %	7803-55-6
$\text{NH}_4\text{VO}_3$		
Vanadylsulfat	Fluka, 99,99 %	123334-20-3
$\text{VOSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		
Ammoniummetawolframat	Fluka, 99,99 %	12333-11-8
$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$		

MoO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich, 99,98 %	1313-27-5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sigma-Aldrich, 99,99%	1314-62-1
WO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich, 99,995	1314-35-8
Glycerin	Sigma-Adrich,	56-81-5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , verd.	Sigma-Aldrich	7664-93-9
NaOH, Pellets	Sigma-Aldrich	1310-73-2
VE-Wasser	TU Darmstadt	

#### Trägermaterialien

TiO <sub>2</sub> Hombikat (catalyst grade)	Sigma Aldrich, 99,9 %	13463-67-7
TiO <sub>2</sub> nanopowder (Aeroxide <sup>®</sup> P25)	Sigma Aldrich, 99,7 %	13463-67-7
TiO <sub>2</sub> Rutil	Sigma Aldrich, 99,9 %	1317-80-2
TiO <sub>2</sub> Anatas	Sigma Aldrich, 99,9%	13463-67-7
TiO <sub>2</sub> Strem	Strem Chemicals	7440-32-6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , activated basic, Brockmann I	Sigma Aldrich	1344-28-1
SiO <sub>2</sub> (HDK <sup>®</sup> )	Wacker	
MgO, nanopowder	Sigma-Aldrich, 99,99 %	1309-48-4

#### Basen

MgO	Merck, 99,9 %	1309-48-4
CaO	Sigma Aldrich, 99,99 %	1305-78-8
BaO	Acros, 99,9 %	1304-28-5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, 99,5 %	497-19-8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, > 99 %	584-08-7
MgCO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, purum	39409-82-0

---

### 10.1.2 Geräte

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Geräte und Hersteller benannt und spezifiziert.

#### TG/DTA-Anlage

- TG/DTA: Typ STA 449 C JUPITER, Fa. Netzsch
- Massenspektrometer: Omnistar GSD301, Fa. Pfeiffer
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflussregler F-201C-FA-11-V, Fa. Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Fittings und Ventile, Fa. Swagelok
- Edelstahlleitung 1/8“, Fa. CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Badthermostat K6D, Fa. Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg-Elgersweier
- Buskoppler BK 9500 mit den Klemmen KL 2488 und KL3314, Fa. Beckhoff Automation GmbH, Frankfurt Main
- TwinCAT® I/O, Fa. Beckhoff Automation GmbH, Frankfurt Main
- Labview® 8.3 Messwerterfassungs- und Gerätesteuerungssoftware, Fa. National Instruments Germany GmbH, München

#### Kinetikanlage

- Massenspektrometer :GAM400, Fa. InProcess Instruments, Bremen
- Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflussregler F-201C-FA-11-V, Fa. Wagner Meß- und Regeltechnik GmbH, Offenbach
- Valco 203 Sechswegepneumatikventile, Fa. CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Asco Dreiwegeventile, Asco GmbH, Ratingen
- ADM Interface, Fa. Datalog GmbH, Mönchengladbach
- Intelligent Instruments Meßwerterfassungskarte, Fa. Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen
- Eurotherm Universalregler 818, Fa. Eurotherm Regler GmbH, Limburg
- Badthermostat K6D, Fa. Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg-Elgersweier
- Fittings, Fa. Swagelok
- Edelstahlleitung 1/8“, Fa. CS-Chromatographie GmbH, Langerwehe
- Visual Designer - Messwerterfassungssoftware, Fa. Intelligent Instrumentation GmbH, Leinfelden-Echterdingen

## 10.2 Apparatives

### 10.2.1 Anlagenfließbilder

#### TG/DTA-Apparatur

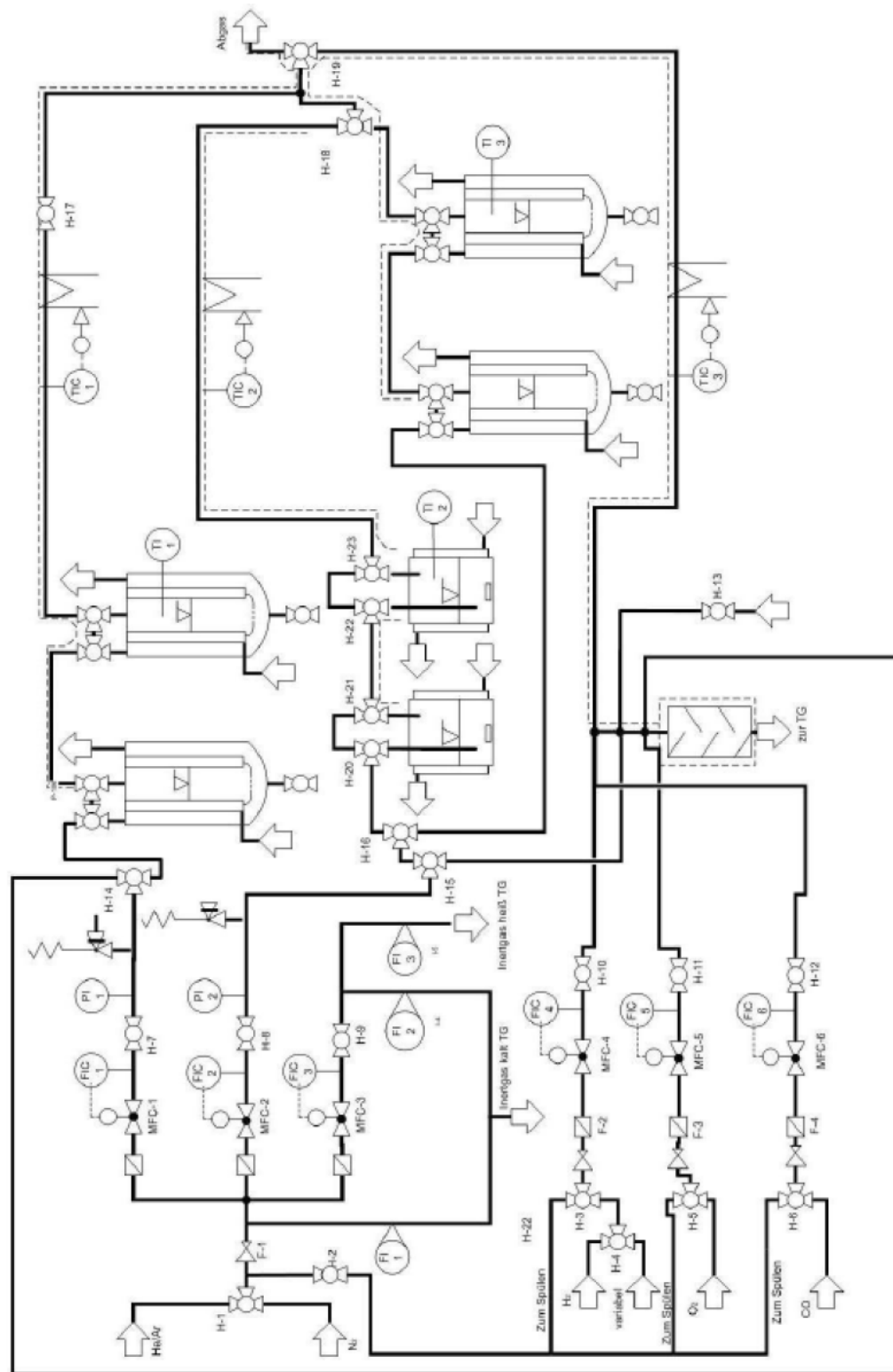


Abbildung 10-1: Fließbild des TG/DTA-Versuchsstands ohne Massenspektrometer.

## 10.3 Katalysatorpräparation und Einwaagen

### 10.3.1 Einwaagen der reinen Metalloxide - $V_2O_5$ , $MoO_3$ , $WO_3$ -

Zur Bestimmung der katalytischen Performance der reinen Metalloxide (vgl. Abschnitt 7.4.2) richtet sich die Einwaage der Monometalloxide nach dem entsprechenden Metallgehalt im Mischoxid ( $Mo_8V_2W_1O_x$ ). Die Berechnung der Metalloxeinwaage ist im Folgenden (am Beispiel von Vanadiumoxid) beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10-2 zusammengefasst.

#### Beispiel: Berechnung der Einwaage an $V_2O_5$

$$\begin{aligned} 200 \text{ mg } Mo_8V_2W_1O_x &\hat{=} 0,128 \text{ mmol } Mo_8V_2W_1O_x \\ &\hat{=} 1,408 \text{ mmol } (11 * 0,128 \text{ mmol}) \text{ Metall (Mo, V und W)}^1 \end{aligned}$$

Der Vanadium-Anteil berechnet sich folglich zu:

$$n_V = 2 * 0,128 \text{ mmol} = 0,256 \text{ mmol}.$$

Für die Einwaage an  $V_2O_5$  folgt daraus:

$$n_{\text{Metalloid}} = 0,246 \text{ mmol} / 2 = 0,128 \text{ mmol}.$$

Mit  $M(V_2O_5) = 181,9 \text{ g mol}^{-1}$  berechnet sich die einzuwiegende Menge an  $V_2O_5$  zu:

$$m = 0,128 \text{ mmol} * 0,182 \text{ g mmol}^{-1} = 0,0232 \text{ g} = 23,2 \text{ mg}$$

Tabelle 10-2: Einwaagen der reinen Metalloxide zur Bestimmung der katalytischen Performance während der Teeroxidation.

Verbindung	$Mo_8V_2W_1O_x$	$MoO_3$	$V_2O_5$	$WO_3$
$M_{\text{Metalloid}}$	$1560,9 \text{ g mol}^{-1}$	$144 \text{ g mol}^{-1}$	$182 \text{ g mol}^{-1}$	$232 \text{ g mol}^{-1}$
$n_{\text{Metall}}$	$1,41 * 10^{-3} \text{ mol}$	1,024 mmol	0,256 mmol	0,128 mmol
$n_{\text{Metalloid}}$	-	1,024 mmol	0,128 mmol	0,128 mmol
$m_{\text{Metalloid}}$	200 mg	147 mg	23,6 mg	30,6 mg

### 10.3.2 Präparation und Einwaagen sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide

Zur Präparation sprühgetrockneter Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$  werden die in Tabelle 10-3 dokumentierten Precursoreinwaagen eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise zur Herstellung sprühgetrockneter Katalysatoren kann in Abschnitt 5.1.1 nachgelesen werden.

Tabelle 10-3: Precursoreinwaagen zur Präparation sprühgetrockneter Mo/V/W-Mischoxide der Zusammensetzung  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

Katalysator/ Stöchiometrie	Mo $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	V $\text{NH}_4\text{VO}_3$	W $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ 8:2:1	33,55 g/190 mmol	5,56 g/47,5mmol	6,5 g/23,75 mmol

### 10.3.3 Präparation und Einwaagen basisch modifizierte Mo/V/W-Mischoxide

In Anlehnung an die Versuche mit dem sprühgetrockneten Referenzsystem beträgt beim Einsatz basisch modifizierter Mischoxide die Menge an Aktivmaterial je 200 mg (unabhängig von der zugesetzten Base). Die Beeinflussung der Aktivität aufgrund von Verdünnungseffekten, wie es schematisch in Abbildung 10-2 gezeigt ist, wird dadurch vermieden.

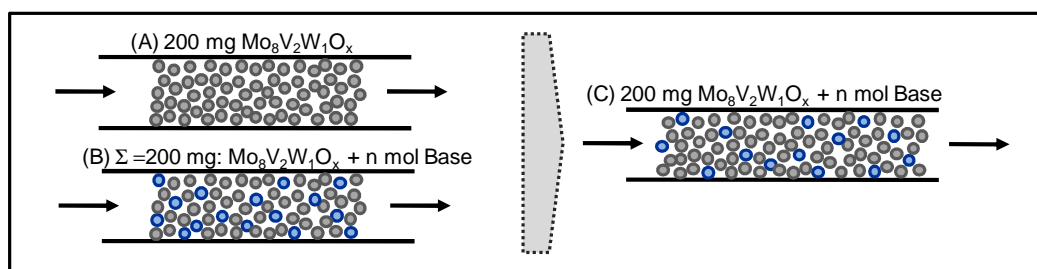


Abbildung 10-2: Prinzip der Basenzumischung. (A) Einwaage von 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ , (B) Einwaage von 200 mg basisch modifiziertem Katalysator: Verdünnung der Aktivkomponente, (C) Einwaage von 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + n \text{ mol Base}$ : Gleiche Menge an Aktivkomponente.

**Beispiel: Zumischung von 100 mol-% MgO:**

$$200 \text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x \hat{=} 0,128 \text{ mmol Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$$

$$\text{mit } M(\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x) = 1560,9 \text{ g mol}^{-1}$$

Bei einer Zumischung von 100 mol-% MgO entspricht dies:

$$100 \text{ mol-\% MgO} \hat{=} 0,128 \text{ mmol MgO.}$$

Mit  $M(\text{MgO}) = 40,3 \text{ g mol}^{-1}$  berechnet sich die zugemischte Menge an MgO zu:

$$m(\text{MgO}) = 5,1 \text{ mg} \hat{=} \text{ca. } 2,5 \text{ wt-\%}$$

Tabelle 10-4: Einwaagen für die Präparation basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide mit einem Basenanteil von 100 mol-% bzw. 0128 mmol MgO bzw. 2,5 wt-%, bezogen auf 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

	Einwaage $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ [mg]/[mmol]	Einwaage Base [mg]/[mmol]	Einwaage $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{Base}$ [mg]
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgO}$	200/ 0,128	5,2/ 0,128	205,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{CaO}$	200/ 0,128	7,2/ 0,128	207,2
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{BaO}$	200/ 0,128	19,6/ 0,128	219,6
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{Na}_2\text{CO}_3$	200/ 0,128	13,6/ 0,128	213,6
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{K}_2\text{CO}_3$	200/ 0,128	17,7/ 0,128	217,7
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{MgCO}_3$	200/ 0,128	10,8/ 0,128	210,8

Tabelle 10-5: Einwaagen für die Präparation basisch modifizierter Mo/V/W-Mischoxide, variierender MgO-Anteil, bezogen auf 200 mg  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ .

	Einwaage $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ [mg]/[mmol]	Einwaage Base [mg]/[mmol]	Einwaage <sub>gesamt</sub> $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x + \text{Base}$ [mg]
Mox+ MgO/ 10 wt-%	200/ 0,512	20,6/ 0,51	220,6
Mox + MgO/ 7,5 wt-%	200/ 0,384	15,5/ 0,39	215,5
Mox + MgO/ 5 wt-%	200/ 0,256	10,3/ 0,26	210,3
Mox + MgO/ 2,5 wt-%	200/ 0,128	5,2/ 0,13	205,2

### 10.3.4 Präparation und Einwaagen geträgerter Mo/V/W-Mischoxide

Geträgerte Mischoxide werden auf die in Abschnitt 5.1.3 beschriebene Weise hergestellt. Dabei werden zunächst die Metallsalze in 50 bzw. 100 ml demineralisiertem Wasser (Vol.<sub>Precursor</sub>) gelöst. Entsprechend der geforderten Beladung wird eine definierte Menge dieser Precursorlösung entnommen (Vol.<sub>Imp.</sub>) und das Trägermaterial via Incipient-Wetness Imprägnierung benetzt, vgl. Tabelle 10-6.

Tabelle 10-6: Precursoreinwaagen zur Präparation geträgerter Mischoxide.

Katalysator/ Beladung	Mo <sup>*1</sup> [mg]/[mmol]	V <sup>*2</sup> [mg]/[mmol]	W <sup>*3</sup> [mg]/[mmol]	Vol. <sub>Precursor</sub> [ml]	Vol. <sub>Imp.</sub> [ml]
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> / 1 wt-%%	4,19/ 0,24	0,72/ 0,061	0,81/ 0,03	100	0,64
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> / 2 wt-%%	4,19/0,24	0,72/ 0,061	0,81/ 0,03	100	1,28
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> / 5 wt-%%	8,39/0,048	1,44/ 0,012	1,62/ 0,006	50	0,8
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> / 10 wt-%%	8,39/ 0,048	1,44/ 0,012	1,62/ 0,006	50	1,6
Mo <sub>8</sub> V <sub>2</sub> W <sub>1</sub> O <sub>x</sub> / 20 wt-%%	8,39/0,048	1,44/ 0,012	1,62/ 0,006	50	3,2

<sup>\*1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O

<sup>\*2</sup>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>

<sup>\*3</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>\*18H<sub>2</sub>O

### 10.3.5 Präparation und Einwaagen hydrothermaler Mischoxide

Die Präparation hydrothermaler Mischoxide erfolgt nach dem in Abschnitt 5.1.4 beschriebenen Schema. Als Vanadiumprecursor wird in diesem Fall Vanadylsulfat eingesetzt. Die verwendeten Einwaagen sind in Tabelle 10-7 zusammengefasst.



Tabelle 10-7: Precursoreinwaagen zur Präparation hydrothermaler Mo/V/W-Mischoxide.

Katalysator/ Stöchiometrie	Mo $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	V $\text{VOSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $n = 4-5$	W $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{hydro}}$ 8:2:1	10,00 g/ 56,6 mmol	3,69 g/ 14,2 mmol	1,93 g/ 7,06 mmol

## 10.4 Charakterisierung verwendeter Trägermaterialien

### 10.4.1 Trägermaterialien - Allgemein -

Geträgerte Katalysatoren spielen in vielen industriellen Prozessen eine wichtige Rolle. So stellt der Träger zum einen eine hohe spezifische Oberfläche bereit und stabilisiert zum anderen die Verteilung der Aktivkomponente. Wechselwirkungen zwischen aktiver Phase und Träger, die durch die Oberflächeneigenschaften des Bulk-Materials bestimmt werden, sind dabei maßgeblich für die Dispersion sowie die chemischen Eigenschaften verantwortlich. In den seltensten Fällen ist der Träger inert und partizipiert nicht am katalytischen Prozess. Weitere Details zu den Charakteristika geträgerten Mischoxidkatalysatoren werden in Abschnitt 3.3.1 thematisiert.

Eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Trägermaterialien sowie einige wichtige industrielle Anwendungsbeispiele sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst, vgl. Tabelle 10-8.

Tabelle 10-8: Eigenschaften gängiger, binärer Trägermaterialien (SA = surface area).

Träger	Kristallographische Phasen	Eigenschaften/ Verwendung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha$ - Phase	SA bis zu $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ / Thermisch stabiler 3-Wege-Katalysator ( $\text{Pt} @ \text{Al}_2\text{O}_3$ ), Claus-Prozess ( $\text{Al}_2\text{O}_{3,\text{rein}}$ )/ Steam-reforming-Katalysator
$\text{CeO}_2$	-	SA bis zu $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ / Sauerstoffspeicher-Katalysator (OSC-Material)
$\text{MgO}$	Foc	SA bis zu $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , eingeschränkte Stabilität aufgrund von Re-Hydratisierung/ Steam-refroming-Katalysator

---

SiO <sub>2</sub>	Amorph	SA bis zu 1000 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , thermisch stabil,
TiO <sub>2</sub>	Anatas/ Rutil	SA bis zu 150 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> , limitierte thermische Stabilität/ SCR-Katalysator/ Photokatalyse/ Katalysatorträger in diversen Selektivoxidationen (bspw. Formaldehyd-, MSA-, PSA-Synthese)
ZrO <sub>2</sub>	Tetragonal	SA bis zu 400 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

---

#### 10.4.2 TiO<sub>2</sub>

Titandioxid existiert in drei kristallographischen Formen: Anatas, Rutil und Brookit, wobei Brookit aufgrund seiner Stabilität von geringer Bedeutung ist. Im Bereich der heterogenen Katalyse ist Anatas die am weitesten verbreitete Modifikation, da es im Gegensatz zu Rutil eine höhere spezifische Oberfläche aufweist. Bis etwa 800 °C ist Anatas die stabilste Form und eine Umwandlung in die thermodynamisch begünstigte Rutil-Struktur findet erst bei höheren Temperaturen statt. [Die2002], [Die2003], [Gra2003]

Im Bereich der Katalyse findet TiO<sub>2</sub> in vielfältigen Reaktionen sowohl als Aktivkomponente als auch als Trägermaterial in Komproportionierungsreaktionen, selektiven Oxidationen (bspw. von Butadien zu MSA, H<sub>2</sub>S zu Schwefel, Methanol zu Formaldehyd), in Epoxidierungen, Hydrogenierungen, Isomerisierungen oder auch Aldolreaktionen Verwendung. Darüber hinaus ist TiO<sub>2</sub> ein Halbleiter mit einer breiten Bandlücke und wird daher im Bereich der Photokatalyse eingesetzt.

Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften als Trägermaterial in katalytischen Prozessen werden die morphologischen Eigenschaften von TiO<sub>2</sub> Anatas kontinuierlich weiterentwickelt und optimiert. Durch eine gezielte Nachbehandlung bzw. spezielle Synthesemethoden sind eine Vielzahl von Titandioxiden mit Anatas-Struktur kommerziell erhältlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Titandioxide mit unterschiedlichen Spezifikationen eingesetzt, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

#### TiO<sub>2</sub> Hombikat

Als TiO<sub>2</sub> Hombikat (Fa. Sigma-Aldrich) wird ein Trägermaterial mit Anatas-Modifikation bezeichnet. Aufgrund seiner hohen BET-Oberfläche und seiner leicht acidischen Eigenschaften wird TiO<sub>2</sub> Hombikat u.a. als Katalysator für Umlagerungsreaktionen verwendet.

---

## TiO<sub>2</sub> nano

TiO<sub>2</sub> nano (Fa. Sigma Aldrich) ist ein nanostrukturiertes Trägermaterial mit Anatas-Modifikation mit einer vom Hersteller angegebenen Partikelgröße von 20 nm und einer hohen spezifischen Oberfläche.

### 10.4.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aluminiumoxide sind amphotere Verbindungen, die abhängig von Precursor und der thermischen Vorehandlung eine Vielzahl von Phasen ausbilden können. Die wichtigsten Modifikationen des Aluminiumoxides sind das kubische  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das trigonale  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund) sowie  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Im Bereich der Katalyse wird aufgrund seiner hohen Oberfläche und der Porenstruktur hauptsächlich  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches in einer defekten Spinell-Struktur, in die Al<sup>3+</sup>-Ionen interkaliert sind, kristallisiert, eingesetzt. [Gra2003]

Aluminiumoxid weist eine sehr komplexe Oberflächenstruktur auf, da es sowohl saure als auch basische Zentren besitzt und daher in der Lage ist eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionen zu katalysieren, für die jeweils verschiedene, aktive Zentren benötigt werden. Sowohl als Träger als auch als Katalysator selbst wird Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> daher in einer Vielzahl von Reaktionen eingesetzt, bspw. in Eliminierungsreaktionen, Isomerisierungen sowie im Claus-Prozess zur Entschwefelung. [Hat2004].

Wichtig für die Katalyse ist vor allem die Kalzinierungstemperatur. Durch die Abspaltung von Wasser mit zunehmender Temperatur bilden sich ungesättigte O<sup>2-</sup>-Ionen (basische Zentren) sowie die dazugehörigen Al<sup>3+</sup>-Kationen (Lewis-acide Zentren) aus. Die Acidität der Aluminiumoxide nimmt entsprechend zu. In Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlung wird daher zwischen basischen, neutralen und sauren Aluminiumoxiden unterschieden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden lediglich die Ergebnisse geträgerter, basischer Aluminiumoxide gezeigt, da experimentell nachgewiesen werden konnte, dass die Acidität des Trägermaterials keinen Einfluss auf die katalytische Performance geträgerter Mischoxide hat.

### 10.4.4 CeO<sub>2</sub>

Generell besitzen Seltenerdmetalloxide in den Oxidationsstufen eins bis drei stark basische Zentren und werden daher häufig als Katalysatoren für Isomerisierungsreaktionen eingesetzt. Oxide mit einer höheren Oxidationsstufe als drei wie CeO<sub>2</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> oder Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> haben nur

Hauptanwendungsgebiet im Bereich der heterogenen Katalyse ist derzeit die Verwendung vom  $\text{CeO}_2$  als Sauerstoffspeicherkatalysator im Autoabgaskatalysator. Dort wird es mit  $\text{ZrO}_2$  dotiert um die thermische Stabilität auch über einen langen Zeitraum sicherzustellen.

MgO zählt zu den basischen Feststoffen mit stark ionischem Charakter, das wie die anderen Oxide der Erdalkalimetalle in der klassischen NaCl-Struktur kristallisiert. Obwohl die Grenzfläche elektronisch neutral ist, befinden sich Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von polykristallinem MgO. Neben  $O^{2-}$ -Anionen sind diese für den basischen Charakter verantwortlich. Koordinativ ungesättigte  $Mg^{2+}$  Ionen, d.h. Lewis-acide Gruppen, sind aufgrund der geringen Acidität für die Katalyse von geringer Relevanz. [Hat1995]

Das Modell von COLUCCIA zeigt, dass verschiedene MgO-Ionenpaare an der Oberfläche vorliegen. Paare an Ecken und Kanten und Ebenen mit hohen Millerschen Indizes weisen dabei eine niedrigere Koordinationszahl auf, als MgO-Paare, die in der Bulk-Phase vorliegen. Dabei korreliert die Koordinationszahl mit der Stärke des basischen Zentrums: Je geringer die Koordinationszahl, desto größer die Basizität.

---

Als basischer Träger bzw. als basischer Katalysator wird MgO auf vielfältige Weise eingesetzt und wurde daher auch im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht.

#### **10.4.6 SiO<sub>2</sub>**

Siliziumdioxid ist der Oberbegriff aller Oxide des Siliziums mit der Summenformel SiO<sub>2</sub>. Es zählt zu den schwach sauren Oxiden, welche eine breite Strukturvielfalt aufweisen, bspw. Quarz, Tridymit und Kristobalit. Im Bereich der heterogenen Katalyse ist insbesondere amorphes Siliziumdioxid als Trägermaterial von Bedeutung.

Grundstruktur ist ein Tetraeder, bei dem Silizium von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Im dehydrierten Zustand wird die Bulk-Struktur von Silanol-Gruppen sowie SiOH-Einheiten, begrenzt.

Die Oberflächen OH-Gruppen sind lediglich schwache Brönsted-Basen und daher für die katalytische Aktivität von geringer Relevanz. Aus diesem Grund wird SiO<sub>2</sub> in den seltensten Fällen direkt als Katalysator verwendet. Stattdessen wird es vor allem als Trägermaterial und für die Synthese funktionalisierter, oxidischer Träger (Zeolithe etc.) eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Siliziumdioxid-Trägermaterial eine pyrogene Kieselsäure der Fa. Wacker mit der genauen Bezeichnung HDK<sup>®</sup> verwendet. Dieses wird über einen Flammensprühprozess hergestellt, in dem Siliziumtetrachlorid in eine Knallgasflamme gesprüht und verbrannt wird. Dabei bilden sich neben Chlorwasserstoffen pyrogene Kieselsäurepartikel, die aggregieren bzw. agglomerieren und über spezielle Filtersysteme abgetrennt werden können. Charakteristisch für das auf diese Weise erzeugte Trägermaterial ist die große spezifische Oberfläche, die auf kleine Primärpartikel zurückzuführen ist (SiO<sub>2</sub>-Aggregate: 100 - 1000 nm).

#### **10.4.7 ZrO<sub>2</sub>**

In den letzten Jahren nahm die Bedeutung von ZrO<sub>2</sub> im Bereich der Katalyse sowohl als Träger als auch als saures Aktivmaterial (nach Aktivierung durch Sulfat) deutlich zu. Für die Katalyse sind vor allem die tetragonale und die monokline Phase entscheidend, wobei letztere die thermodynamisch stabilere Form ist.

Zirkoniumoxid zeichnet sich, wie auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durch seine Bifunktionalität aus. Auf der Oberfläche befinden sich sowohl saure als auch basische Zentren geringer Stärke. Ein damit verbundener Vorteil ist, dass ZrO<sub>2</sub> nicht durch Adsorption von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O deaktiviert.

Industriell wird  $\text{ZrO}_2$  als Katalysator zur Dehydratisierung von 1-Cyclohexanol zu Vinylcyclohexan sowie zur Reduktion von aromatischen Carbonsäuren mit Wasserstoff genutzt. [Hat1995], [Hat2004], [Thi2006]

## 10.5 Berechnungsgrundlagen

### 10.5.1 Auslegung von Sättigern

Die Auslegung von Sättigersystemen basiert auf dem in Abbildung 10-3 gezeigten Schema.

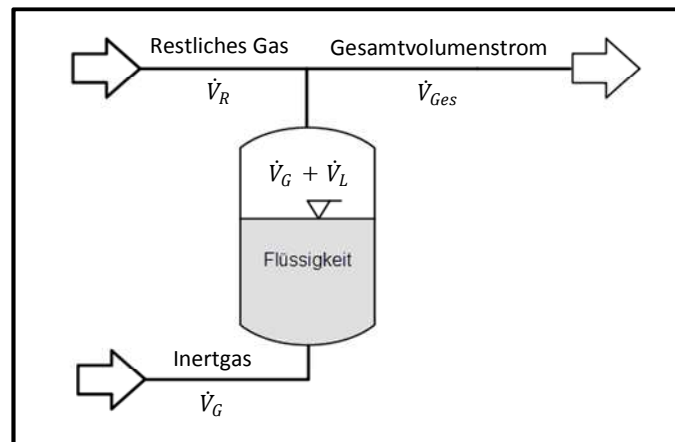


Abbildung 10-3: Schematische Darstellung der einzelnen Volumenströme in Sättigersystemen zur Dosierung flüssiger bzw. fester Komponenten.

Um eine Sättigung des Gasstroms  $\dot{V}_{ges}$  mit einem Volumenanteil  $\varphi_L$  an Flüssigkomponente  $L$  zu erzielen, wird dem Sättiger ein Volumengasstrom  $\dot{V}_G$  zugeführt, der sich mit einem weiteren Inertgasvolumenstrom  $\dot{V}_R$  vereint. Im Sättiger kommt es zur Gleichgewichtseinstellung und  $\dot{V}_G$  wird zusätzlich mit einem Volumenstrom  $\dot{V}_L$  an Flüssigkomponente  $L$  beladen. Die Beladung des Gasstroms ist dabei folgendermaßen definiert:

$$Y_L = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G} = \frac{p_L^*}{p_G} \quad (\text{Gl. 10-1})$$

Bei idealem Gasverhalten ist die Gleichgewichtsbeladung des Inertgases mit der Komponente  $L$  durch die Partialdrücke der Gaskomponenten festgelegt. Setzt man als Vereinfachung weiterhin voraus, dass sich das Inertgas nicht in der Flüssigkeit löst, so ist der Partialdruck der Flüssigkeit  $L$  gleich ihrem Dampfdruck. Die Beladung des Inertgases im Sättiger lässt sich somit über die Sättigertemperatur und den Gesamtdruck steuern:

$$Y_L = \frac{p_L^*}{p_G} = \frac{p_L^*}{p_{ges} - p_L} \quad (\text{Gl. 10-2})$$

Unter Anwendung von Gleichung 10-1 ergibt sich für den Volumenanteil der Flüssigkeit  $\varphi_L$  folgender Zusammenhang:

$$\varphi_L = \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_{ges}} = \frac{\dot{V}_G \cdot Y_L}{\dot{V}_{ges}} \quad (\text{Gl. 10-3})$$

bzw. für den Inertgasstrom  $\dot{V}_g$  am Sättigereingang folgt daraus:

$$\dot{V}_g = \frac{\dot{V}_L}{Y_L} = \frac{\dot{V}_{ges} \cdot \varphi_L}{Y_L}. \quad (\text{Gl. 10-4})$$

Unter Einbeziehung von Gl. 10-2 resultiert daraus der gesuchte Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Volumenanteil:

$$\dot{V}_g = \frac{\dot{V}_{ges} \cdot \varphi_L \cdot (p_{ges} - p_L^*)}{p_L}. \quad (\text{Gl. 10-5})$$

Der Volumenstrom der restlichen Gase wird aus der Summe der Teilströme berechnet:

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}_G + \dot{V}_L + \dot{V}_R. \quad (\text{Gl. 10-6})$$

Durch Vereinfachung sowie unter Berücksichtigung von Gleichung 10-5 berechnet sich der gesuchte Strom zu:

$$\dot{V}_R = \dot{V}_{ges} - \frac{\dot{V}_{ges} \varphi_L (p_{ges} - p_L^*)}{p_L} - \varphi_L \dot{V}_{ges}. \quad (\text{Gl. 10-7})$$

Der Vergleich mit Gl. 10-6 verdeutlicht, dass der Volumenstrom  $\dot{V}_L$  durch den folgenden Ausdruck beschrieben wird:

$$\dot{V}_L = \frac{\dot{V}_{ges} \varphi_L (p_{ges} - p_L^*)}{p_L}. \quad (\text{Gl. 10-8})$$

$\dot{V}_{ges}$ ,  $\varphi_L$  und  $p_{ges}$  sind bekannte Größen und können direkt in Gleichung 10-8 eingesetzt werden. Die dazugehörigen Werte für den Dampfdruck der kondensierten Flüssigkeit können entweder der Literatur entnommen oder mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. 11-9) berechnet werden:

$$\lg p = A - \frac{B}{(C + \vartheta)} \quad (\text{Gl. 10-9})$$

Die Variablen A, B und C werden als Antoine-Parameter bezeichnet.  $\vartheta$  ist die Sättigertemperatur. Die aus der Antoine-Gleichung erhaltenen Dampfdrücke bei gegebener Sättigertemperatur gehen in Gleichung 10-8 ein und liefern bei einer definierten Beladung die fehlenden Volumenströme.

## 10.5.2 Grundlagen zur Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute sowie der Elementbilanzen

### Oxidation der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub>

Die Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub> werden entsprechend der folgenden Reaktionsgleichungen in Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert.



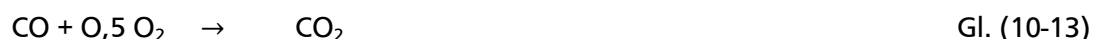
In Anlehnung an die in Abschnitt 6 vorgestellten Methode zur Berechnung des Benzolumsatzes, errechnet sich der Umsatz der Synthesegaskomponenten zu:

$$U_{\text{CO}} = \frac{\varphi_{\text{CO},\text{Ein}} - \varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO},\text{Ein}}} \quad (\text{Gl. 10-10})$$

$$U_{\text{H}_2} = \frac{\varphi_{\text{H}_2,\text{Ein}} - \varphi_{\text{H}_2}}{\varphi_{\text{H}_2,\text{Ein}}} \quad (\text{Gl. 10-11})$$

### Oxidation der von Maleinsäureanhydrid

Die Berechnung des Volumenkorrekturfaktors für die Oxidation von Maleinsäureanhydrid erfolgt in Analogie zu der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Vorgehensweise. Der oxidativen Umsetzung von MSA liegen folgende Gleichungen zu Grunde:



Basierend auf diesen Gleichungen lässt sich die Stoffmengenstromänderung in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts formulieren:

$$\dot{n}_{\text{aus}} = \dot{n}_{\text{ein}} + \Delta \dot{n}_{\text{Gl. 10-12}} + \Delta \dot{n}_{\text{Gl. 10-13}} + \Delta \dot{n}_{\text{Gl. 10-14}} \quad (\text{Gl. 10-11})$$

$$\dot{n}_{\text{aus}} = \dot{n}_{\text{ein}} + \frac{3}{4} \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CO}} - 0,5 \cdot \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} - 0,5 \cdot \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{Gl. 10-12})$$

Nach Auflösen der Gleichung, unter Annahme idealer Bedingungen, folgt daraus der gesuchte Ausdruck für den Volumenkorrekturfaktor:



$$\dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} * \frac{1 - \frac{7}{8}(\varphi_{CO,ein}) - \frac{1}{4}(\varphi_{CO_2,ein}) + \frac{1}{2}(\varphi_{H_2O,ein})}{1 - \frac{7}{8}(\varphi_{CO,aus}) - \frac{1}{4}(\varphi_{CO_2,aus}) + \frac{1}{2}(\varphi_{H_2O,aus})} = \dot{V}_{aus} = \dot{V}_{ein} * f$$

mit

$$f = \frac{1 - \frac{7}{8}(\varphi_{CO,ein}) - \frac{1}{4}(\varphi_{CO_2,ein}) + \frac{1}{2}(\varphi_{H_2O,ein})}{1 - \frac{7}{8}(\varphi_{CO,aus}) - \frac{1}{4}(\varphi_{CO_2,aus}) + \frac{1}{2}(\varphi_{H_2O,aus})}. \quad (\text{Gl. 10-13})$$

## 10.6 Versuchsdurchführung

### 10.6.1 Transiente Messungen an der TG/DTA-Apparatur

Zur Überprüfung der Eignung modifizierter Mischoxide als Katalysatoren für die oxidative Teernentfernung in Synthesegasatmosphäre wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Untersuchungen an der TG/DTA-Apparatur durchgeführt:

- Bestimmung der katalytischen Aktivität bzgl. der Synthesegaskomponenten CO/H<sub>2</sub>, sowie der Teermodellkomponenten Benzol im Rahmen von TP-Reduktionen.
- Bestimmung des Desaktivierungsverhaltens modifizierte Mischoxide in TP-Desorptionsexperimenten.

#### (A) TP-Reduktionen mit CO/H<sub>2</sub> sowie Benzol

TP-Reduktionen werden in zyklischer Fahrweise durchgeführt. Dabei wechseln isotherme Oxidationsphasen mit transienten, d.h. mit konstanter Heizrate durchgeführten Reduktionsphasen, ab. In Abbildung 10-4 ist der Verlauf eines solchen TP-Reduktionsexperiments schematisch dargestellt.

Für diese Versuche werden jeweils 50 mg eines bereits eingefahrenen Katalysators in einen speziell dafür vorhergesehenen Aluminiumoxid-Tiegel (Fa. Netzsch) eingewogen. Um die Probe in einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu versetzen wird das Reaktionssystem einer oxidativen Vorbehandlung unterworfen. Dabei wird die Probe im Argonstrom bis auf 400 °C erhitzt und anschließend eine Stunde lang unter 5 % Sauerstoff oxidiert. Der Abkühlung unter Inertgas auf ca. 100 °C schließt sich eine zehnminütige Einlaufphase an, in der der Reaktor bereits mit den Reduktionssgasen CO, H<sub>2</sub> oder Benzol, gespült wird. Diesem Schritt schließt sich die temperaturprogrammierte Reduktion an, bei der das Katalysatorsystem mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> auf eine Endtemperatur von 500 °C aufgeheizt wird. Vor der anschließenden Reoxidation wird der Katalysator unter Argon innerhalb von

15 Minuten auf 400 °C abgekühlt und anschließend mit 5 % Sauerstoff im Trägergasstrom über einen Zeitraum von 60 Minuten reoxidiert. Zuletzt wird der Reaktor erneut abgekühlt.

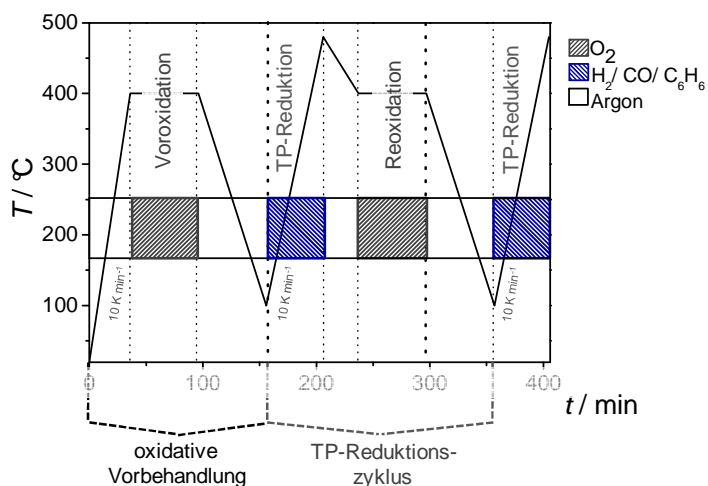


Abbildung 10-4: Schematischer Ablauf eines TP-Experiments an dem TG/DTA-Versuchsstand. Darstellung von 2 TP-Reduktionszyklen.

Die eben genannten Schritte entsprechen einem TP-Reduktionszyklus inklusive Voroxydation. Insgesamt werden während eines typischen Experiments in einer TG/DTA-Apparatur zwei TP-Reaktionszyklen ausgeführt. Die Reaktions- bzw. Desorptionsprodukte werden mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert sowie die temperaturabhängige Massenabnahme des Katalysators während der TP-Reduktion mit der TG/DTA verfolgt und aufgezeichnet. Für die Diskussion und Interpretation der Ergebnisse wird der erste TP-Reaktionszyklus herangezogen.

## (B) TP-Desorptionsexperimente

Um die Stabilität der modifizierten Mischoxide zu bestimmen, werden je 50 mg einer eingefahrenen Katalysatorprobe in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt und das in Abbildung 10-5 gezeigte Temperaturprogramm durchlaufen.

Um die Probe in einen reproduzierbaren Ausgangszustand zu versetzen wird analog zu den TP-Reduktionen das Reaktionssystem einer oxidativen Vorbehandlung unterworfen. Nach dem Abkühlen auf 100 °C unter Argon folgt die temperaturprogrammierte Desorption. Dabei wird das Katalysatorsystem mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf eine Endtemperatur von 700 °C aufgeheizt und die Desorptionsprodukte via Massenspektrometrie detektiert. Die temperaturabhängige Massenabnahme des Katalysators wird gleichzeitig an der TG/DTA-Apparatur verfolgt und der Verlauf aufgezeichnet bzw. gespeichert. Basierend auf diesen Ergebnissen kann zum einen die Stabilität modifizierter Mischoxidkatalysatoren bestimmt und

zum anderen der ideale Temperaturbereich für kinetische Untersuchungen im Strömungsrohrreaktor festgelegt werden.

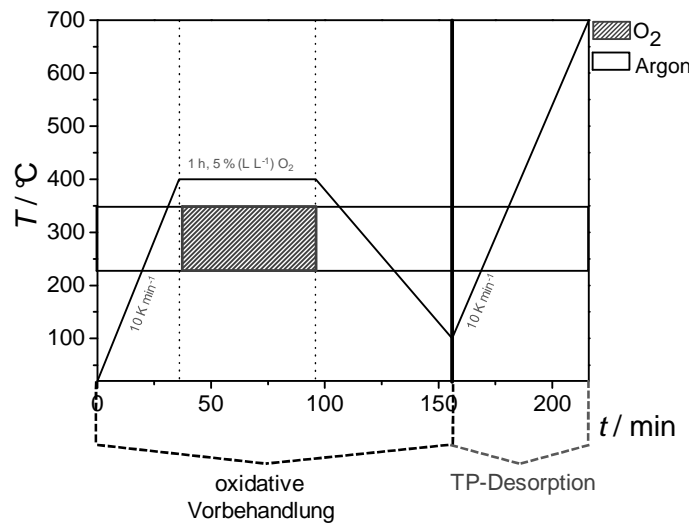


Abbildung 10-5: Schematischer Ablauf eines TP-Experiments zur Bestimmung der Stabilität von Mischoxidkatalysatoren.

## 10.7 Charakterisierung

### 10.7.1 Basisch modifizierte Mischoxide

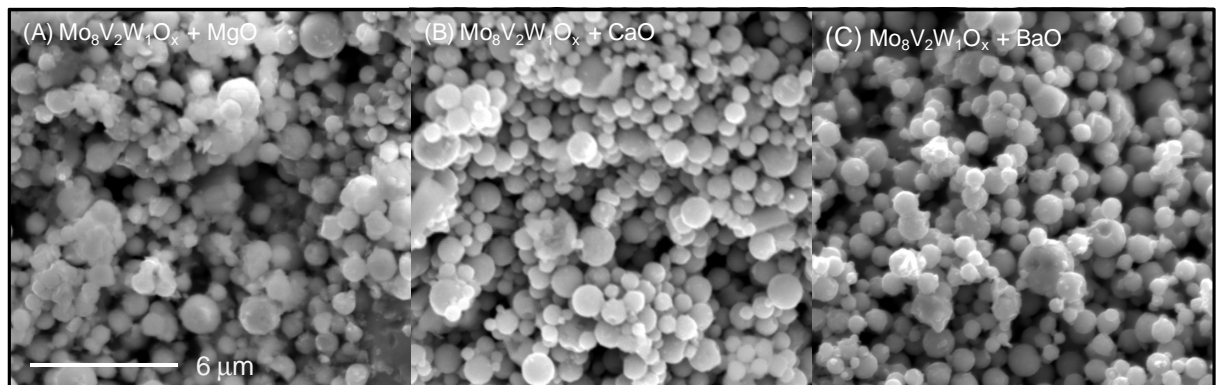


Abbildung 10-6: REM-Aufnahmen basisch modifizierter Mischoxide, Basenanteil: 2,5 wt-%, frisch präpariert.

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass sich die morphologischen Eigenschaften unterschiedlicher, basisch modifizierter Mischoxide ( $\text{MgO}$ /  $\text{CaO}$ /  $\text{BaO}$ ) rein optisch nicht unterscheiden.

## 10.7.2 Geträgerte Mo/V/W-Mischoxide

### XRD-Spektren geträgerter Mischoxide

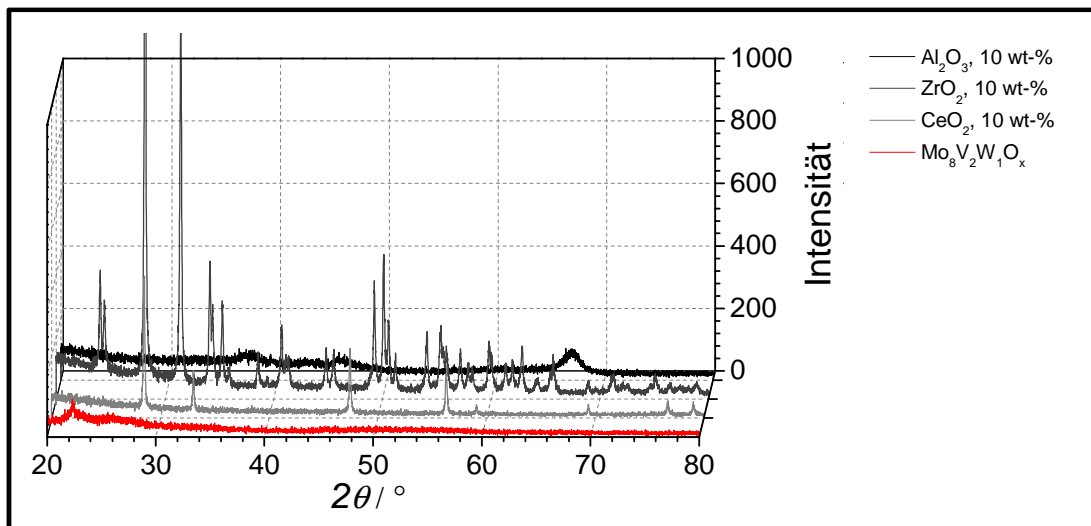


Abbildung 10-7: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme unbehandelter, geträgerter Mischoxide - diverse Trägermaterialien (Beladung 10 wt-%). Der Vergleich zeigt, dass unabhängig vom Trägermaterial die Struktur geträgerter Mischoxide via Röntgendiffraktometrie nicht nachgewiesen werden kann. Die scharfen Reflexe sind dem kristallinen Trägermaterial zuzuordnen.

## 10.8 Versuchsergebnisse

### 10.8.1 Ergebnisse der TP-Reduktionen mit $\text{CO}/\text{H}_2$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_6$ an der TG/DTA-Apparatur

#### Ergebnisse basisch modifizierter Mischoxidkatalysatoren

Die Ergebnisse der TP-Reduktionen mit  $\text{H}_2$  und Benzol an basischen Mischoxidkatalysatoren in der TG/DTA-Apparatur zeigen, dass sich das Reduktionsverhalten basisch modifizierter Systeme (Variation der Base) nur geringfügig unterscheidet.

Die Gegenüberstellung verdeutlicht, dass die Zumischung von Magnesiumoxid zu den aktivsten Katalystoren führt. Mit steigender Basenstärke (in der Reihenfolge:  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sinkt die Aktivität basisch modifizierter Mischoxide. Dies äußert sich darin, dass sich der am Temperaturmaximum erzielte Reduktionsgrad, d.h. das Verhältnis von vorhandener zu ausgebauter Sauerstoffmenge, leicht verringert, vgl. Abbildung 10-8.

Im Fall der Reduktion mit Benzol verschiebt sich zudem der Beginn des Sauerstoffausbaus, d.h. die eintretende Massenabnahme, mit steigender Basizität zu höheren Temperaturen, vgl.

Abbildung 10-9. Der Reduktionsgrad basisch modifizierter System bei 500 °C verändert sich allerdings im Rahmen der Messgenauigkeiten kaum.

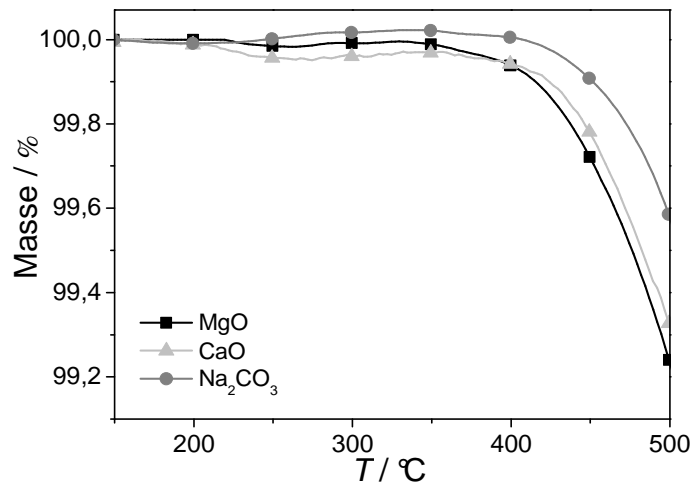


Abbildung 10-8: Massenverlauf der TPR mit  $\text{H}_2$  an basisch modifizierten Mischoxiden in der TG/DTA-Anlage, Einwaage: 50 mg basisch modifiziertes Mischoxid (mechanische Mischung:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}$  + 0,125 mmol MgO/ CaO/  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5% [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{H}_2$ , Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

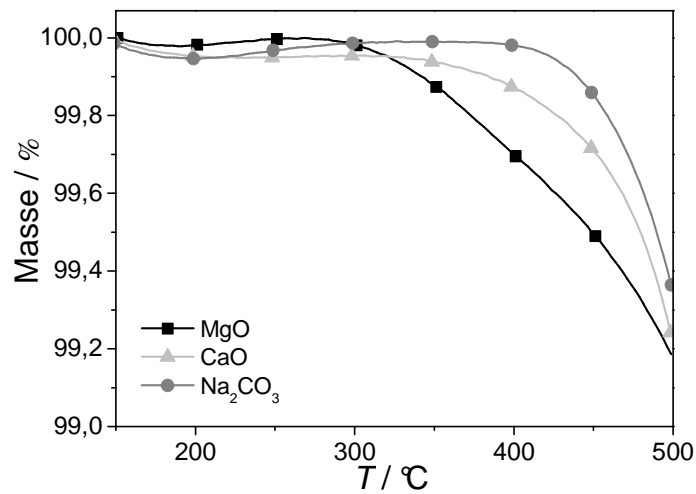


Abbildung 10-9: Massenverlauf der TPR mit Benzol an basisch modifizierten Mischoxiden in der TG/DTA-Anlage, Einwaage: 50 mg basisch modifiziertes Mischoxid (mechanische Mischung:  $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_{x,\text{sprüh}}$  + 0,125 mmol MgO/ CaO/  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),  $\dot{V}_{\text{ges.}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ , 5% [ $\text{L L}^{-1}$ ]  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Heizrate:  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

---

Dipl.-Ing. Sabine Schmidt  
Ehretstraße 6  
64285 Darmstadt

Darmstadt, 27.05.2013

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



---

Sabine Schmidt

---

---

Dipl.-Ing. Sabine Schmidt  
Ehretstraße 6  
64285 Darmstadt

Darmstadt, 27.05.2012

## Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



---

Sabine Schmidt

---

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Sabine Schmidt
Anschrift	Ehretstraße 6 64285 Darmstadt
Geburtsdatum	17.05.1984
Geburtsort	Darmstadt

### Schulische Ausbildung

07.1994 - 07.2000	Gymnasialer Zweig, Gesamtschule Goetheschule, Dieburg
08.2000 - 07.2003	Oberstufe, Alfred-Delp-Schule, Dieburg

### Wissenschaftliche Ausbildung

10.2003 - 12.2008	Studium der Chemie, TU Darmstadt
05.2008 - 12.2008	Diplomarbeit, TU Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. Herbert Vogel
01.2009 - 05.2009	Research Assistant University of Delaware, Newark, United States
05.2009 - 05.2012	Promotion, TU Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. Herbert Vogel

### Berufliche Tätigkeiten

05.2009 - 05.2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, TU Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Arbeitskreis Prof. Dr. Herbert Vogel
seit 07.2012	Entwicklungingenieurin, BASF SE, Ludwigshafen am Rhein



---

Sabine Schmidt, Darmstadt den 27.05.2013

---